Mit Vorträgen, gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtniskongreß in Berlin vom 5.—8. Mai 1954

Band 139 November 1954 Heft 1/2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
JAN 2 '55

INHALT

Reitstötter, J. (München), Herbert Freundlich, geb. 28. 1. 1880, gest. 31. 3. 1941 1

Aus dem Industrial Distributors Ltd. Diamond Research Department, London

Grodzinski, P., Betrachtungen über elastische und plastische Härte (mit 8 Abb.) 11
Diskussion 16

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Leucht, W., Rheologische Probleme der Spannungsoptik (mit 31 Abb.) 17
Diskussion 37

From the Queen Mary College, Universität London

Eisenschitz, R., Molekulartheorie der Ungleichgewichtszustände von Flüssigkeiten . 38
Diskussion 42

Aus dem Institut Pasteur, Paris

Joly, M., La rhéologie superficielle: un modèle pour les processus d'écoulement des systèmes colloïdaux 43

Aus dem Zentralen Laboratorium T. N. O., Delft

Schwarzl, F., Viskoelastisches Deformationsverhalten und molekulare Prozesse (mit 3 Abb.) 52
Diskussion (mit 5 Abb.) 57

Aus der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Papiertechnische Abteilung, Stockholm

Kubát, J., Zum Mechanismus des plastischen Fließens (mit 3 Abb.) 60
Diskussion 65

Aus Bahlsens Keksfabrik, Hannover

Winterberg, K. H., Über Fragen der Viskositäts- und Konsistenzmessung in der Bäckerei (mit 12 Abb.) 66
Diskussion 73

Aus dem Institut für Kolloid-Chemie und Kolloid-Technologie der Eötvös-Loránd Universität, Budapest

Buzágh, H, Über die Stabilität und Thixotropie der Montmorillonitsuspensionen (mit 10 Abb.) 74
Diskussion 81

Laboratorio de Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro

Zocher, H., Taktosole und Mesophasen . . 81

Aus dem Department of Science, University of Ottawa, Ottawa/Canada

Bertalanffy, L. von, Das Fließgleichgewicht des Organismus 86
Diskussion 91

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Aus der Deutschen Erdöl AG., Wietze, Kr. Celle

Grodde, K.-H., Ein Absolut-Rheometer vom Couette-Typ (mit 4 Abb.) 91
Diskussion 95

From the Mechanical Engineering Research Laboratory, Department of Scientific and Industrial Research, Glasgow, Great Britain

Milne, A.A., A Theory of Rheodynamic Lubrication, Lubrication and Wear Division (with 5 figures) 96
Diskussion 100

Aus dem Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam

Poel, C. van der, Allgemeines System zur Beschreibung des visko-elastischen Verhaltens von Bitumina (mit 14 Abb.) 101
Diskussion 115

Aus dem Untersuchungs- und Forschungslaboratorium für Lacke und Farben, Berlin

Zeidler, G. und G. Eberle, Fließfähigkeit und kritisches Pigmentvolumen in der Anstrichmittelindustrie (mit 14 Abb.) 11

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung Berlin-Dahlem

Umstätter, H., (Berlin-Dahlem), Viskosität und Molekulargewicht [Referat des auf dem Herbert Freundlich-Gedächtniskongreß gehaltenen Vortrags] (mit 1 Abb.) 12
Diskussion 12

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung Berlin-Dahlem

Kirschke, K., R. Schwaben und H. Umstätter, Strukturmechanik rheonomer Systeme XVIII [Zur rheodynamischen Theorie der Schmierung] Referat über ein auf dem Freundlich-Gedächtnis-Kongreß gehaltenen Vortrag (mit 2 Abb.) 12
Diskussion 12

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge und wissenschaftliche Kurzberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstraße 14**, Tagungsberichte, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. Joachim Stauff, Bad Soden/Ts., Waldstraße 25 a,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstraße 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 7, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

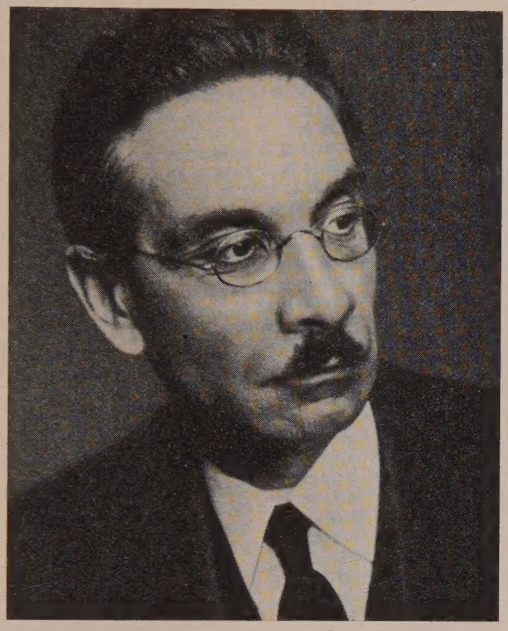
Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 139 November 1954 Heft 1/2

Herbert Freundlich*)

(geb. 28. 1. 1880, gest. 31. 3. 1941)



Herbert Freundlich berichtet in späteren Jahren (1), daß ihm, als er als achtzehnjähriger Student in München bei Rothmund Elektrochemie hörte, dort zum erstenmal der Name Wilhelm Ostwald entgegenschlug und in ihm das freudige Erstaunen lebendig wurde, als sich das schön verknüpfte Gebäude der Theorie der verdünnten Lösungen und der Dissoziation vor seinen Augen entfaltete. Nach seinem eigenen Bekenntnis löstendiese Eindrücke in ihm den Entschluß aus, nach Leipzig zu gehen und in Wilhelm Ostwalds Laboratorium vom Standpunkt dieser damals neuen Lösungstheorie die Kolloide verstehen zu lernen.

Um diesen Entschluß in seiner ganzen Bedeutung ermessen zu können, darf ich daran erinnern, daß in jener Zeit der klassischen physikalischen Chemie entsprechend dem Vorgange Gibbs, dessen Arbeiten über heterogene Gleichgewichte Wilhelm Ostwald 1892 ins Deutsche übersetzt und neu herausgegeben hatte, die physikalisch-chemische Welt eingeteilt wurde in homogene und heterogene Systeme sowie in Gleichgewichte und Ungleichgewichte; Systeme, die nicht im Gleichgewicht und ebenfalls nicht eindeutig homogen oder heterogen waren, interessierten die Vertreter der klassischen physikalischen Chemie damals nicht. Eine selbständige Kolloidchemie, so wie sie später durch R. Zsigmondy, H. Freundlich selbst, Wolfgang Ostwald u. a. begründet wurde, gab es noch nicht; doch verstand es Wilhelm Ostwald immer, angehende Forscher für Gebiete zu interessieren, die unbeachtet oder brach lagen. Der Gedanke Wilhelm Ostwalds, das theoretisch abgeleitete Gibbssche Gesetz über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Konzentration mit der Beschaffenheit der Oberflächenschichten zu verknüpfen, fiel bei dem jungen Freundlich auf fruchtbarsten Boden.

1903 promovierte er dann bei Wilhelm Ostwald und Beckmann mit einer Untersuchung „Über das Ausfällen kolloider Lösungen durch Elektrolyte", deren Ziel es

*) Vortrag gehalten am 5. Mai 1954 im Goethe-Saal des Harnackhauses zu Berlin-Dahlem, anläßlich der Gedenkfeier für Prof. Dr. H. Freundlich am 4. Deutschen Rheologen-Kongreß.

war, zu prüfen, ob ein Einfluß der Wertigkeit der Kationen vorhanden sei und ob es sich um eine wohldefinierte, reproduzierbareErscheinung bei der Koagulation handele (2). Man muß sich vergegenwärtigen, daß damals schon eine größere Anzahl von Arbeiten von Lindner und Picton, Hardy, Spring u. a. zu dieser Frage vorlag und ein Zusammenhang zwischen dem Wertigkeitseinfluß und der Hydrolyse angenommen wurde, da von Lindner und Picton beobachtet worden war, daß von ausgeflockten Kolloiden kleine Mengen des Metallhydroxydes adsorbiert werden. Freundlich kam damals in seiner ersten Veröffentlichung bereits zu dem Ergebnis, daß die fällende Wirkung der Elektrolyte auf Hydrosole nicht durch die Verschiebung der statischen Gleichgewichtsverhältnisse erklärbar sei, sondern nur durch einen zeitlich ablaufenden Vorgang; denn sie ist nicht bloß von der Konzentration der Lösung abhängig, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit der die Lösung des Elektrolyten zum Sole zugegeben wird. Er stellte fest, daß bei Solen, die anodische Konvektion zeigen, die Natur der Anionen ohne Einfluß ist und umgekehrt. Die Wertigkeit der Ionen ist in erster Linie die Eigenschaft, von der die flockende Wirkung abhängt, die mit der höheren Wertigkeit zunimmt. In zweiter Linie zeigte sich vor allem bei den einwertigen Kationen ein Einfluß der Wanderungsgeschwindigkeit, was sich darin ausdrückt, daß bei einem Sol mit anodischer Konvektion die Säuren stärker, die Basen schwächer fällen als die Salze einwertiger Kationen. Bei praktisch gleich stark dissoziierten Elektrolyten wirken äquivalente Mengen gleich stark fällend. In dieser Arbeit weist Freundlich unter anderem auch schon auf die Schwierigkeiten hin, die sich aus der damals noch nicht klaren Deutung der Konvektion der Sole ergeben, eine Frage, mit der er sich in späteren Jahren bei seinen Studien über das elektrokinetische Potential noch eingehend befaßte.

Später baute er diese Erkenntnisse über die Koagulation hydrophober Hydrosole weiter aus. Richard Zsigmondy hatte bekanntlich gezeigt, daß selbst im Falle gleichsinniger Ladung reagierender Kolloidteilchen und trotz fehlender chemischer Verwandtschaft zwischen den Teilchen bei manchen Kolloiden Reaktionen, sowohl Schutz- wie Fällungsreaktionen, auftreten, die einen durchaus spezifischen Charakter tragen. Freundlich und sein Mitarbeit A. Brossa (3) fanden, daß, bei merklich Herabsetzung der Menge eines Schutzko loides in dem hydrophoben Sol unter d Schutzzahl, bei vielen Hydrosolen eine g steigerte Koagulationsbereitschaft beo achtet werden kann, und bezeichneten die Erscheinung als „Sensibilisierung". M späteren Mitarbeitern (4) konnte diese Se sibilisierung mit Erfolg zur Kennzeichnu von normalen, antitoxischen und antiba teriellen Seren in vitro herangezogen we den, Stoffe, die man bekanntlich sonst n im Tierversuch in vivo unterscheiden kan W. Windisch und V. Bermann (5) füh ten auf seine Anregung hin diese „Eise zahl" zur Kennzeichnung hydrophiler Hy drosole in die Analytik ein und konnte so u. a. die Schaumkraft definieren.

Das Problem der Koagulation beschä tigte Freundlich wiederholt auch noch i späteren Jahren. Mit E. Löning (6) stellt er u. a. die Frage, ob diese „Sensibilisie rung" eines Graham schen Eisenhydroxyd soles durch Albumine und die von J. A Gann im Zsigmondyschen Institut fes gestellte Koagulierung saurer Goldhydr sole durch Eiweißstoffe nicht in Zusamme hang stehen. Freundlich erklärte die Erscheinung mit Hilfe der Annahme, da es bei der Koagulation durch das hydr phile Kolloid auf eine Koagulation durc das entgegengesetzt geladene Kolloidio ankommt, und folgert daraus, daß man i allen Fällen von Sensibilisierung und Ko agulation ein Recht hat, derartige Ione anzunehmen, da Sensibilisierung und Gann U-Zahl annähernd parallel gehen.

Freundlich blieb nach der Promotio im Ostwald schen Institut und habilitiert sich ebenfalls bei Wilhelm Ostwald au Grund seiner Untersuchungen „Über di Adsorption in Lösungen" (7) mit der an 29. Oktober 1906 gehaltenen Probevorle sung: „Kapillarchemie und Physiologie" In dem Titel dieser Probevorlesung, die i Buchform unter dem gleichen Titel (1907 erschien und 1914 neu herausgegeben wur de, ist schon das wissenschaftliche Pro gramm Freundlichs für sein Lebenswer gegeben, seine Zuneigung zu den exakte Naturwissenschaften und sein Interesse fü Biologie. Ich darf an dieser Stelle scho vorwegnehmen, daß gerade in seinen letz ten Lebensjahren Freundlich sich wiede eingehend mit biologischen Problemen be schäftigte; seine letzten Veröffentlichunge betreffen „The performance of osmoti

vork in living systems“ (8) und „Structural differentiation of cytoplasm“ (9).

Seine und seiner Mitarbeiter Studien zu diesen biologischen Fragen waren für ihn die Grundlage, um an die ihm wichtiger erscheinende Aufgabe herantreten zu können und die Natur der Struktur des Protoplasmas enträtseln zu können.

Ich darf an dieser Stelle auch daran erinnern, daß Freundlich in seinen 1920 erschienenBetrachtungen „Über O. Bütschli als Kolloidchemiker“ (10) schon auf die Kolloide Beschaffenheit des Protoplasmas hinweist und der Hoffnung Ausdruck gibt, daß die Kolloidchemie mehr und mehr als eine der Grundlagen anerkannt werden möge, auf der sich die Lehre von den Lebensvorgängen aufbaut, und daß Bütschli stets als einer der ersten erkannt werden wird, der für diese Auffassung mit seinem breiten Werk bahnbrechend und erfolgreich eingetreten ist. In seinen 1924 erschienen „Studien zur Kolloidchemie“ findet sich das Bekenntnis Freundlichs, daß die Kolloidchemie eine der Grundlagen für das Verständnis der Lebenserscheinungen geworden ist und bleiben wird.

Die in seiner Habilitationsschrift niedergelegten Erkenntnisse und späteren Untersuchungen über die Adsorption in Lösungen, u. a. auch die Adsorption von schwachen Elektrolyten und Nichtelektrolyten in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, zeigten die Unvollständigkeit der früheren, von Wilhelm Ostwald u. a. entwickelten Vorstellungen über die Existenz eines wohldefinierten Gleichgewichts beim Übertragen auf die Bildung chemischer Verbindungen oder fester Lösungen als Erklärung solcher Adsorptionsphänomene. Die Hoffnung seines Lehrers Wilhelm Ostwald, daß die von letzterem entwickelte Lösungstheorie auch die Adsorptionserscheinungen von diesem Standpunkt aus bequem überblicken lehre, erfüllte sich nicht ganz. Freundlich stellte zwar eindeutig fest, daß ein Adsorptionsgleichgewicht besteht, daß aber der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonzentration und adsorbierter Menge unübersichtlich ist, sich nach dem Henryschen Satz nicht darstellen lasse, dagegen durch die bekannte, von Bödeker und Wilhelm Ostwald bereits erkannte empirische Beziehung, die Adsorptionsisotherme, die die Oberflächenkonzentration mit der adsorbierten Menge in der bekannten Exponentialfunktion in Beziehung setzt, weitgehend beschrieben werden könne.

Diese Ergebnisse und spätere Arbeiten Freundlichs geben auch einen gewissen Einblick in die Natur der Helmholtzschen Doppelschicht. Maßgebend ist immer die Valenz desjenigen Ions, das der adsorbierenden Phase entgegengesetzt geladen ist. Das deutet an, daß das elektrokinetische Potential von der Adsorption der Ionen herrührt. Die Entstehung der Doppelschicht wird nun nach Freundlich leicht verständlich: Wir wissen, daß die beiden Ionen eines Salzes verschieden adsorbiert werden, und das bedeutet eine gewisse Trennung der positiven und negativen Ionen in der Nähe der Oberfläche.

Noch in der Leipziger Zeit begonnen und später in Braunschweig vollendet wurden die für die wissenschaftlichen Erkenntnisse grundlegenden und auch für die Technik äußerst bedeutsamen, gemeinsam mit von Elissafoff (11) u. a. durchgeführten Untersuchungen über die Bedeutung des elektrokinetischen Potentials, welche die theoretischen Voraussetzungen für manche, von Graf Botho Schwerin (12) in die Technik bereits eingeführten Verfahren der Elektro-Osmose und der Elektrodialyse gaben. In der späteren Dahlemer Zeit wurden diese Arbeiten wieder aufgenommen und insbesondere zur Reindarstellung und Fraktionisierung von Seren benützt (13). Sie dürften so auch mittelbar die Anregung gegeben haben zu der heute so weit verbreiteten wissenschaftlichen Nutzanwendung der Elektrophorese in der Grundlagenforschung der Eiweißchemie und in der praktischen Medizin.

Freundlich und P. Rona (14) haben dann in Verfolg der obengenannten Überlegungen das elektrokinetische Potential der Teilchen und Flüssigkeit gemessen und das Potential der gleichen Substanzen statisch bestimmt. Es ergab sich, daß das statische Potential oder die Phasengrenzkräfte beispielsweise zwischen Gas und Flüssigkeit höher sind als das elektrokinetische Potential, und daß das erstere durch kleinen Ionenzusatz nicht verändert wird, dieser hingegen von großem Einfluß auf das elektrokinetische Potential ist.

Freundlich hatte bereits in seiner Leipziger Habilitationsschrift erkannt, daß die Verminderung des elektrokinetischen Potentials und die Flockung auf der Adsorption von Ionen beruhen, die eine dem Teilchen entgegengesetzte Ladung tragen.

Auch stellte Freundlich die von ihm beobachtete Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch fällende Stoffe als Adsorption fest, die, wie er nachweisen konnte, nach der Adsorptionsformel verläuft.

In Verbindung mit Adsorptionsproblemen sei ferner erinnert an die reaktionskinetischen Untersuchungen, wie die Beobachtung der Beschleunigung der Oxydation von Phenylthioharnstoff an Tierkohle (15), die Beschleunigung der Überführung von Maleinsäure in Fumarsäure (16), und an den Adsorptionseffekt an Tierkohle bei der Umkehrung des Überganges von Bromäthylamin in Dimethylimino-bromhydrat (17) und den Vorgang der Adsorption beim Übergang von Quecksilber vom amorphen in den kristallinen Zustand.

Erwähnt seien auch die tiefschürfenden Untersuchungen mit seinem Freund und Mitarbeiter A. v. Buzágh (18) über den Einfluß von Elektrolyten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen, die zu dem Ergebnis führten, daß das Haften von Teilchen an Wänden in Flüssigkeiten eine Folge der Wechselwirkung der Grenzflächenschichten ist und nur in extremen Fällen eine unmittelbare Anziehung der eigenen Bausteine der haftenden Teilchen und der Haftwand stattfindet. Gedacht muß auch werden an seinen langjährigen Mitarbeiter Hans Kautsky (18a) und dessen Arbeiten über das Verhalten permutoider Adsorbentien, wie Siloxen, Stoffen, die so sperrig gebaut sind, daß an ihrer inneren Oberfläche alle Moleküle frei zugänglich sind. Das Adsorptionsvermögen derartiger Stoffe ist stets gleich, wie man sie auch herstellt, im Gegensatz etwa zu aktiven Kohlen, bei denen Herkunft, Herstellungsart und Vorbehandlung eine große Rolle spielen. Auch konnte gezeigt werden, daß die Traubesche Regel nicht auf aktive Kohlen beschränkt ist, da auch Adsorptionsmessungen an Siloxen sie bestätigten.

Drei Jahre nach seiner Habilitation, 1909, erschien bereits die erste Auflage der später zu so großer Bedeutung gelangten Darstellung der Chemie der Kolloide, der breit angelegten Monographie „Kapillarchemie". Im gleichen Jahr erschien auch Wolfgang Ostwalds „Grundriß der Kolloidchemie", der seit 1907 am Institut seines Vaters Wilhelm Ostwald arbeitete. Es ist heute rückschauend ungemein reizvoll, diese beiden im gleichen Jahr erschienenen Lehrbücher der Kolloidchemie, welche im übrigen die ersten waren, die das gesamte Gebäude der Kolloidchemie, soweit es damals bekannt war, zusammenfassend darzustellen versuchten, miteinander zu vergleichen, den mit suggestiver Kraft vorwärtsstürmenden jungen Ostwald und den die ganze sichtbare und unsichtbare Welt in den Bereich seiner Betrachtungen ziehenden Freundlich. Freundlich erblickt einen wesentlichen Teil seiner Aufgabe darin, in einer grundlegenden Charakterisierung der Erscheinungen an größeren, einheitlichen, wenig gekrümmten Oberflächen darzustellen und von diesem Gesichtspunkt aus die Kolloidchemie zu verstehen. Erwähnt sei auch noch, daß sich in diesem Lehrbuch zum erstenmal die sich durch Jahrzehnte bewährende Einteilung in hydrophile und hydrophobe Kolloide findet.

Kennzeichnend für den damals noch jungen Freundlich sind seine im Vorwort unter den einleitenden Sätzen niedergelegten Bekenntnisse. Er schreibt: „Bei einer nicht referierenden Darstellung läuft man natürlich die Gefahr, daß man einseitig wird und daß Theorien und Hypothesen, die sich später als nicht zweckmäßig erweisen, einen allzu breiten Raum einnehmen. Ich habe, um diesem zu begegnen, die Ergebnisse der Versuche nach Möglichkeit in den Vordergrund geschoben und Theorien und Hypothesen nur dann näher erörtert, wenn sie unmittelbar zu experimentell beantwortbaren Fragen führten." Diesem Grundsatz, mit noch nicht dreißig Jahren ausgesprochen, blieb Freundlich sein Leben lang treu. Hier drückt sich schon deutlich Freundlichs bestimmter Sinn für eine strenge kritische Beurteilung der experimentell gewonnenen Erkenntnisse und eine gewisse Abneigung gegen allzu spekulative Theorien aus. Durch solche Grundlagenforschungen im strengsten Sinne des Wortes bezeugte er jedoch durch sein ganzes Leben hindurch auch stets das größte Interesse in bezug auf die Anwendung der wissenschaftlich gewonnenen Erkenntnisse für die Verbesserung industrieller Vorgänge.

So erwähne ich, daß Freundlich schon 1904 gemeinsam mit F. Emslander (19) einen Beitrag über „Oberflächeneinflüsse auf Phänomene in der Brauerei" veröffentlichte, dem später noch viele andere befruchtende industrielle Anregungen folgen konnten.

In den zwanziger Jahren befaßte sich Freundlich u. a. auch auf technischem Gebiete mit der Herstellung und Verarbeitung von Naturlatexkonzentraten. In jener Frühzeit der Latextechnik, in der von Freundlichs Mitarbeiter E. A. Hauser (20) das Latexeindampfkonzentrat „Revertex" der Metallgesellschaft in Frankfurt a. M. entwickelt wurde, hat Freundlich im Gedankenaustausch mit den Technikern in dieser neu aufkommenden Arbeitsrichtung der Kautschuktechnik stark anregend und fördernd gewirkt. Beiträge von ihm bezogen sich auf die Gestalt und den Aufbau der Latexteilchen, die stabilitätsbestimmenden Bestandteile des Latex, die Koagulation des Latex durch Elektrolyte, die Entfernung von Pflanzenproteinen aus dem Latex usw. Interessant ist auch, daß Freundlich schon damals ein anomales Koagulationsverhalten des Latex beobachtete, wenn dieser mit Trypsin behandelt wurde. Die Trypsin-Behandlung wurde dann erst in neuerer Zeit von Lepetit und Mitarbeitern (21) zur Grundlage einer technisch wichtigen Koagulationsmethode durch Wärmeeinwirkung gemacht.

Ich hatte etwas vorgreifend schon bei Besprechung der grundlegenden Adsorptionsstudien darauf hingewiesen, daß die Parallelität zwischen dem Einfluß der Elektrolyte auf Koagulate und auf elektrokinetische Erscheinungen Freundlich dazu geführt haben, sich auch mit letzteren intensiv zu beschäftigen. Obgleich die physikalische Theorie der elektrokinetischen Doppelschicht bekannt war, war wenig bekannt über die Effekte, welche Elektrolyte hervorrufen, und es fehlten klare Vorstellungen über den Zusammenhang des Helmholtzschen Potentialsprunges, des elektrokinetischen Potentials mit dem Nernstschen elektrodynamischen Potential. Freundlichs Untersuchungen, vornehmlich in Gemeinschaft mit P. Rona (22), sind mit die bedeutendsten Beiträge zur Entwicklung der Kolloidchemie.

Erwähnt seien ferner die mit E. Posnjak (23) veröffentlichten Untersuchungen über den Quellungsdruck, in denen erkannt wurde, daß ein wohldefiniertes Gleichgewicht vorliegt und man unbedenklich daraus thermodynamische Folgerungen ziehen kann. Auch mit der Quellung von Kautschuk befaßte sich damals Freundlich, erkannte sie als wesentlich kapillaren Vorgang und brach mit der bisherigen Ansicht, daß es sich hierbei um einen gemeinsamen Lösungsvorgang handele. Freundlich konnte zeigen, daß der Quellungsdruck mit höherer Potenz der Gelkonzentration ansteigt und thermodynamisch in derselben Weise mit dem Dampfdruck des Gels in Verbindung gebracht werden kann wie der osmotische Druck einer Lösung mit ihrem Dampfdruck.

Gemeinsam mit H. Diesselhorst (24) erschienen die bedeutsamen Untersuchungen über die Strömungsdoppelbrechung, die später dann durch Hans Zocher (25) an einer großen Reihe von Farbstoffen und besonders auch am Vanadinpentoxydsol, z. T. gemeinsam mit Freundlich und Mitarbeitern, fortgeführt wurden. Angeregt wurde Freundlich zu den Untersuchungen durch die zufällige Beobachtung, daß ein gealtertes Vanadinpentoxydsol beim Bewegen eigenartige optische Effekte zeigte. Es konnten Schlieren beobachtet werden, ein merklicher Dichroismus und eine Doppelbrechung. Freundlich und seine Mitarbeiter konnten zeigen, daß die in Gestalt einer Doppelbrechung oder eines Dichroismus in Erscheinung tretende optische Anisotropie durch eine Laminarströmung in Solen, die stäbchen- oder plattenähnliche Partikeln enthalten, hervorgerufen wird. Diese Strömung oder dieser laminare Fluß hat eine mehr oder weniger parallele Orientierung der verlängerten hoch „anisometrischen" Partikel zur Folge; der Grad der Orientierung hängt hauptsächlich von der Größe und Intensität ihrer Brownschen Bewegung ab. So wird sich ein Rohr mit rechtwinkligem Querschnitt, das mit einer nicht turbulent strömenden Flüssigkeit, die uniaxiale Kristalle mit ihren Längsachsen parallel zu den Strömungslinien enthält, verhalten wie ein aus einem uniaxialen Kristall ausgeschnittenes Scheibchen parallel zu seiner optischen Achse. Dieser Typ einer Strömungsdoppelbrechung, wo man es mit einer speziellen kristallinischen Struktur der Partikel zu tun hat, d. h. mit ihrer wirklichen Doppelbrechung, wurde von Freundlich „wahre Strömungsdoppelbrechung" genannt. Sind die Kolloideinheiten nicht selbst doppelbrechend und sind sie entweder amorph oder im regulären System kristallisiert, so kann ebenfalls eine Doppelbrechung auftreten, wenn die anisometrischen Teilchen eine genügend parallele Orientierung erfahren und einen von dem Dispersionsmittel verschiedenen Brechungsindex besitzen. Freundlich nannte

diesen zweiten Typ „Gestalt-Strömungsdoppelbrechung". Es besteht auch ein Gestalt-Dichroismus, und im allgemeinen treten beide, die wahre und die gestaltsoptische Anisotropie, auf. Freiwillig anisotrope Sole wurden in Freundlichs Abteilung von H. Zocher entdeckt und als Taktosole bezeichnet, anisotrope Tropfen in ungeordneten Solen als Taktoide (26). Das Verdienst Freundlichs und insbesondere seiner Mitarbeiter H. Zocher, Szegvári u. a. auf diesen Arbeitsgebieten war unstreitig die Erkenntnis, daß ein Zusammenhang zwischen der Strömungsanisotropie und der Gestalt und zuweilen der wahren optischen Anisotropie und der Gestalt der Sole besteht.

Bemerkenswert sind auch die Erkenntnisse — wie H. Zocher zeigte —, daß das Vorzeichen der Doppelbrechung nicht eindeutig an das des Dichroismus gebunden ist. Die Doppelbrechung wechselt vielmehr ihr Vorzeichen bei Änderung der Wellenlänge des Lichtes, und zwar erfolgt der Vorzeichenwechsel ungefähr im Maximum des Dichroismus; und damit im Zusammenhang stehen die Untersuchungen über die Farbanpassung von Photochloriden und die von F. Weigert entdeckte Anpassung an die Schwingungsrichtung. Das polarisierte Licht beeinflußt nach H. Zocher die Keimbildungs- bzw. Kristallisations-Geschwindigkeit der im Photohaloid vorhandenen Silberteilchen in einer bestimmten, von der Schwingungsrichtung abhängigen Richtung. Mit dieser Erscheinung realisierte H. Zocher den ersten Fall, in dem eine optische Aktivität durch rein physikalische Mittel hervorgerufen wird, nämlich durch Belichtung von Photohaloidschichten mit Rechts- bzw. Linkslicht.

Bahnbrechende Erkenntnisse fanden Freundlich und seine Mitarbeiter ab 1923 in bezug auf die isotherme Sol- und Gel-Umwandlung durch mechanische Einwirkung, für welche Erscheinung als erster seine Schüler und Mitarbeiter Andor Szegvári und Fräulein E. Schalek (27) bei konzentrierten Eisenoxydsolen ein Beispiel gaben. Für diese Erscheinung prägte sein Mitarbeiter, der ungarische Arzt Péterfi, den Ausdruck „Thixitropie", der nach Freundlichs Vorschlag als Thixotropie in den Sprachschatz einging (28).

Es dürfte weitesten Interesses gewiß sein, von Herrn Dr. A. Szegvári selbst zu hören, wie diese Entdeckung gemacht worden ist. Herr Szegvári berichtet:

„Im Sommer 1922 war ich an den verschiedenen mikroskopischen Untersuchungsmethoden von kolloiden, nichtkugligen Teilchen interessiert. Darum sammelte ich solche nicht-kuglige kolloide Suspensionen und untersuchte sie systematisch im Ultramikroskop.

Unter anderem interessierte mich sehr ein Eisenoxydsol, das über ein Jahr alt war und dessen Teilchen deshalb eine gut entwickelte Plättchenform haben sollten.

Zu meiner größten Enttäuschung zeigten die Präparate keine Brownsche Bewegung in dem Mikroskop, obwohl man eine solche Bewegung erwarten mußte, da die Teilchen kleiner als ein halbes Mikron waren.

Ich hegte zuerst den Verdacht, daß die Brownsche Bewegung des Eisenoxydsols durch die koagulierende Wirkung von Verunreinigungen, adsorbiert auf der Oberfläche der Quarzkammer, die bei diesen Versuchen benutzt wurde, zum Stillstand gebracht worden war. Darum gab man sich besondere Mühe in der Reinigung der Quarzkammer durch Kochen in chromischer Säure, Spülen in destilliertem Wasser und staubfreies Trocknen. Trotzdem waren die Ergebnisse dieselben: Keine Brownsche Bewegung wurde in dem Mikroskop beobachtet. Das originale Sol in dem Behälter war nicht ganz flüssig im gewöhnlichen Sinne; dennoch konnte es fließen. Jedoch hat uns das nicht besonders gestört, da man daran gewöhnt war, daß kolloide Systeme ein merkwürdiges Verhalten hatten.

Als ich das bewegungslose Eisenoxydsol im Mikroskop beobachtete, wollte ich alle optischen Einzelheiten prüfen, unter anderem, ob der Fokus richtig eingestellt war. Zu diesem Zwecke berührte ich das Deckglas der Quarzkammer mit der Spitze meines Bleistiftes, um es leicht aus dem Fokus zu bringen. Als ich meinen Bleistift zurückzog, war ich überrascht zu sehen, daß das Feld Brownsche Bewegung hatte, wobei kein Teil dieses Feldes irgendein Aggregat oder eine bewegungslose Struktur zeigte.

Als ich das Präparat weiterhin beobachtete, nahm die Brownsche Bewegung langsam ab und hörte endlich auf. Nach Wiederholung desselben Vorganges mit der Bleistiftspitze erhielt man dasselbe Ergebnis. Sofort füllte die Brownsche Bewegung das ganze Feld aus und diese Bewegung kam wieder zum Stillstand.

Bei der Wiederholung der Beobachtung hatte ich den Eindruck, daß die Zeit für die Verfestigung immer ungefähr dieselbe blieb. Darum nahm ich eine Stoppuhr und stellte fest, daß diese Zeit in jedem Falle genau gleich blieb, nämlich 5,2 Sekunden. Das war ein fundamentaler Hinweis, daß wir eine neue grundlegende Eigenschaft von Flüssigkeiten vor uns hatten, die bestimmt ist durch das System und nicht durch unwichtige Einzelheiten des Versuches.

Ursprünglich hatte ich die Brownsche Bewegung nicht gesehen, da ich mehr als 5,2 Sekunden brauchte, um das Mikroskop einzustellen, nachdem das Präparat auf den Mikroskoptisch gelegt worden war.

Es war später leicht festzustellen, daß dieses Eisenoxydsol sich makroskopisch sehr analog in der folgenden Weise verhielt: Es wurde vollkommen verflüssigt durch Schütteln und nach 5,2 Sekunden verwandelte es sich in ein schwerflüssiges, pastenartiges Gel. Dieser Vorgang konnte beliebig oft wiederholt werden.

In nachfolgenden Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Phänomen quantitativ ist und bestimmt wird durch die physikalisch-chemischen Größen des Systems genau wie andere fundamentale materielle Eigenschaften.

Der Rest ist bereits Geschichte."

Diese Entdeckung hat sich in der darauf lgenden Zeit auch als ungemein fruchtbar nd grundlegend für die Entwicklung der heologie erwiesen. Heute fassen wir den egriff weiter. Wir verstehen darunter ganz lgemein jede isotherme und reversible Vis-ositätsänderung als Funktion der Verfor-ungsdauer, also nicht nur die auffallende nderung von festem Gel in das flüssige ol. In dieser Fassung taucht nämlich so-ort die Frage auf nach dem funktionellen usammenhang zwischen Viskosität und eit – also das, was wir heute Relaxation nd Retardation nennen, je nachdem, ob ir bei konstanter Last oder bei konstanter eschwindigkeit verformen. Die quantita-ve Untersuchung der Thixotropie ist so-it der heute sehr aktuellen Relaxations-pektrographie vorangegangen.

Vorweg möchte ich nur bemerken, daß reundlich diesen Problemen ebenso wie Volfgang Ostwald, der etwa zur gleichen eit dieses Arbeitsgebiet aufgriff, mit me-hanischen Mitteln zu Leibe rückte. Bei Volfgang Ostwald war die Viskosität, ei Freundlich die Oberflächenspannung usgangspunkt für seine umfangreichen orschungen.

Gemeinsam mit W. Seifriz (29) brachte r ein kleines Nickelteilchen von etwa 18 μ Durchmesser, das in einem Hydrosol schwe-en blieb, ins Innere der zu untersuchen-en Flüssigkeit, ließ es durch die Spitze ines Magneten anziehen und verfolgte die Bewegung des Teilchens unter dem Mikro-kop. Magnetische Thixotrope finden heute Verwendung in den Getrieben moderner lektronischer Rechenanlagen und als Kupplungsautomaten im Kraftfahrzeug-au. Diese grundlegenden Versuche führten n der Folgezeit zu weit ausgreifenden rheo-ogischen Untersuchungen. Er beschäftigte ich mit den verschiedenen Fällen von Fließ-lastizität oder anomaler und Struktur-viskosität, bei welch letzterer der Newton-sche Viskositätskoeffizient nicht konstant st, sondern mit dem Anwachsen des Ge-schwindigkeitsgefälles fällt. Schon 1935 faßte er seine bis dahin gewonnenen Er-kenntnisse in einer in Paris erschienenen Mo-nographie in englischer Sprache mit dem Titel „Thixotropy“ zusammen. Nach Freundlich ist Thixotropie eine spezielle Eigenschaft derjenigen Systeme, in welchen dicke Flüssigkeitsschichten um und zwi-schen den Teilchen festgehalten werden können. Die Flüssigkeitsmenge muß genü-gend sein, um den Teilchen eine Brown-sche Bewegung zu ermöglichen. da sonst das System nach Schütteln nicht flüssig sein könnte. Andererseits soll man annehmen, daß die Teilchen ähnlich wie in Taktosolen imstande sind, zur Ruhe zu kommen und sich dabei in der Weise zu orientieren, daß anziehende Kräfte jede deutliche translatorische Brownsche Bewegung verhindern, während sie gleichzeitig eine große Flüssigkeitsmenge einschließen.

Freundlich befaßte sich auch mit der von Osborne Reynolds so benannten Dilatanz (30), einer Erscheinung, die auf dem Übergang lockerer Haufwerke in sperrige Systeme durch Bewegung beruht.

Man kann dies bekanntlich am Meeresstrande beobachten: Wenn der Sand mit den Füßen betreten wird, wird er steif und trocken, dann, beim Stehenlassen wird er wieder flüssig und naß. Hingewiesen sei auch auf die Beobachtungen Freundlichs, der ein thixotropes V_2O_5-Sol beschreibt, das beim leichten Klopfen in kürzester Zeit in ein festes Gel übergeht, während dieser Vorgang ohne Klopfen viele Stunden gedauert hätte, ein Effekt, den wir mit Freundlich und F. Juliusburger (31) als Rheopexie bezeichnen.

Thixotropie ist eindeutig zurückzuführen auf eine Anordnung der suspendierten Teilchen oder Moleküle, die beim Schervorgang aus dieser Ordnung herausgebracht werden, beim Stehen jedoch langsam wieder in den ersten Zustand übergehen. Wenn dieser letzte Vorgang sehr schnell verläuft, macht sich die Erscheinung nur als Strukturviskosität bemerkbar. Es ist nun wohl verständlich, daß eine jede Einwirkung von außen, welche die Tendenz hat, die Orientierung zu stören, auch die Geschwindigkeit der Verfestigung ändert. Ähnlich verhält es sich mit Solen, bei denen die Orientierung der Moleküle durch elektrische und magnetische Felder beeinflußt werden kann. Thixotrope Bentonitpasten lassen sich mit Hilfe von elektrischen Strömen sowohl verflüssigen als auch verfestigen. Thixotropie war auch die Ursache der Diskrepanzen, die auftraten zwischen Viskositätsmessungen in Kapillaren, wo die Flüssigkeit nur während beschränkter Dauer in der Fließzone verweilt, und Messungen in Couette-Apparaten, wo die Flüssigkeit unbegrenzt lange in der Fließzone verweilt. Sie haben durch Arbeiten über das Sigma-Phänomen von Scott Blair ihre Aufklärung gefunden.

Freundlich und A. D. Jones (32) haben

dann eine Abart der Dilatanz beschrieben, die sie als „passive Dilatanz" bezeichnen. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß Stoffe, die sonst eine Dilatanz nicht zeigen, „schon beim leisen Berühren Flüssigkeit ausscheiden". Diese Erscheinung geht bisweilen Hand in Hand mit Thixotropie. Nach Freundlich soll dichte Packung verknüpft sein mit kleinem Sedimentationsvolumen und Dilatanz, lockere Packung dagegen mit Thixotropie und Plastizität. Für die letztere Annahme gibt es allerdings Ausnahmen. Weiter weist er darauf hin, daß es vor allem Stoffe mit anisotropen Teilchen sind, die die Neigung haben, thixotrope Pasten zu bilden.

Erwähnt seien ferner seine Untersuchungen mit seinem, ihm in die Emigration folgenden Mitarbeiter K. Söllner (33), in der Dahlemer Zeit begonnen und bis zu seinem Tode fortgesetzt, die zeigten, daß thixotrope Gele wie die von Eisenhydroxyd durch Ultraschall genügend hoher Energie verflüssigt werden und daß eine thixotrope Abnahme der strukturellen Viskosität von konzentrierten Kolloidlösungen auf diese Weise eintreten kann. Ein anderer ins Auge fallender Effekt ist die Dispersion von flüssigen Mischungen wie Benzin und Wasser unter Bildung von Emulsionen. Die hochfrequenten Wellen rufen periodische Ausdehnungen und Zusammenpressungen hervor, und wenn die Ausdehnungen intensiv genug sind, wird die Flüssigkeit zum „Reißen" gebracht, Löcher, die Dampf enthalten, werden gebildet. Wenn solche Löcher in Zonen von hohem Druck geraten, platzen sie plötzlich mit beinahe explosiver Kraft, wobei es zu sehr hohen lokalen Energiekonzentrationen kommt. Diese Blasentheorie wird durch die Tatsache bestärkt, daß im Vakuum oder unter genügend hohem Außendruck die erwähnten Effekte nicht beobachtet werden. Zweifellos werden in diesen Fällen die dampfgefüllten Blasen entweder nicht platzen oder sie werden nicht gebildet.

In Emulsionen und Suspensionen von geeigneten Konzentrationen beobachtete Freundlich, daß stationäre Ultraschallwellen periodische Anhäufungen dispergierter Partikeln zu Knoten oder Bergen, je nachdem die Teilchen leichter oder schwerer als die umgebende Flüssigkeit sind, bewirken. Eine derartige Koagulation kann auftreten, wenn diese Anhäufung Platz greift. Ein anderer interessierender Effekt, der durch sehr schwache Ultraschallwellen hervorgerufen wird, wurde beobachtet: längliche oder plattenähnliche Teilchen einer Suspension werden mit ihren Längsachsen vertikal zur Richtung des Energieflusses orientiert.

Eine Würdigung der großen Persönlichkeit Freundlichs wäre aber unvollständig, würde man es bei dem Bericht über sein wissenschaftliches Lebenswerk belassen, denn Freundlich war nicht nur ein großer Wissenschaftler und Lehrer, er war auch groß als Mensch.

Herbert Max Finlay Freundlich wurde am 28. Januar 1880 in Berlin-Charlottenburg als ältester Sohn des Kaufmanns Friedrich Phillipp Ernst Freundlich geboren, seine Mutter Ellen, geborene Finlayson, war Schottin. Kurze Zeit nach seiner Geburt übersiedelten die Eltern nach Wiesbaden-Biebrich, wo sein Vater die Leitung einer Eisengießerei übernommen hatte und seine jüngeren Geschwister das Licht der Welt erblickten. Von seinen Geschwistern ist uns sein Bruder Erwin als Astrophysiker und langjähriger Leiter des Einstein-Institutes in Potsdam bestens bekannt geworden. Er lebt jetzt in St. Andrews. Ein weiterer Bruder war Rechtsanwalt in Wiesbaden.

Freundlich besuchte das Realgymnasium in Biebrich bis 1892 und dann das humanistische Gymnasium in Wiesbaden, das er 1898 mit dem Abitur verließ. Als Schüler interessierte er sich schon stark für Biologie und daneben für Sprachen und Musik. Die Beschäftigung damit begleitete ihn durch sein ganzes Leben. Er wurde ein guter Klavierspieler und versuchte sich auch verschiedentlich kompositorisch mit Werken der Kammermusik und Oratorien.

1898—99 finden wir ihn in München, wo er Vorlesungen bei von Bayer, Lommel, Ranke und Rothmund hörte. Dann war er bis 1911 in Leipzig in Ostwalds Laboratorium, wo er Vorlesungen bei Boltzmann, Luther, Wi. Ostwald, Drude u. a. hörte, 1903 bei Ostwald und Beckmann promovierte und 1906 sich habilitierte. Von 1904—06 hat Freundlich auch in Vertretung von Wilhelm Ostwald den damals die physikalische Chemie nicht mehr in vorderster Linie interessierte, die Zeitschrift für physikalische Chemie herausgegeben.

1908 heiratete er Maria Bertha Mann, die Tochter eines Mainzer Apothekers, die er im dritten Jahre des ersten Weltkrieges

kurz nach seiner Übersiedlung nach Berlin durch Tod verlor. 1911 erfolgte seine Berufung an die Technische Hochschule in Braunschweig für physikalische und Elektrochemie, chemische Technologie und Chemie der Metalle und Metallurgie, am 1. 4. 1913 seine Ernennung zum etatmäßigen a. o. Professor, im Februar 1916 seine Berufung durch Haber an das KWI für physikalische Chemie in Dahlem und 1919 seine Ernennung zum stellvertretenden Direktor dieses Institutes und Mitglied der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. 1923 erfolgte seine Ernennung zum Honorarprofessor an der Universität Berlin. Im gleichen Jahre verheiratete er sich zum zweiten Male, mit Maria Helene Gellert. 1930 wurde er auch zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Charlottenburg ernannt. 1925 finden wir ihn als Gastprofessor an der Universität Minnesota und als Vortragenden am 2. National Colloid Symposium in Minneapolis, wo er auch während des folgenden Sommersemesters blieb. Im April 1929 waren Freundlich, Wolfgang Ostwald und L. Prandtl von deutscher Seite an der Abfassung des III. Plastizitäts-Symposiums unter Leitung von E. C. Bingham in USA beteiligt und sind damit zu Mitbegründern der ersten rheologischen Gesellschaft der Welt geworden. Ihr 25jähriges Bestehen feiern wir mit diesem Kongreß zugleich. 1930 hielt er auf Einladung der Chemical Society die zweite Liversidge-Vorlesung unter dem Titel „Oberflächenkräfte und chemisches Gleichgewicht". 1933 verzichtete Freundlich auf eine weitere Tätigkeit in Dahlem und folgte einer auf Veranlassung von F. G. Donnan ihm überbrachten Einladung der Imperial Chemical Industries an das University College nach London. Die in England verbrachte Zeit war für ihn nicht sehr glücklich. Er konnte sein Gleichgewicht nicht wiederfinden und war niedergeschlagen durch finanzielle Unsicherheit. 1936 promovierte ihn die Universität Utrecht zum Dr. phil. h. c., 1937 war Freundlich Gastvortragender am 14. National Colloid Symposium in Minnesota, wo er auch das folgende Sommersemester wieder verblieb. 1938 wurde er an die dortige Universität auf Veranlassung von Gortner als Research-Professor für Kolloidchemie berufen ohne Zuweisung an ein College oder ein Department, also wohl in eine Stellung, wie er sie in Dahlem innehatte. Seine Mittel waren bescheiden in bezug auf Laboratorium und Büro. Er tat alles selbst, die Arbeit im Laboratorium sowie das Schreiben auf der Schreibmaschine. Er hatte wenige Mitarbeiter. 1938 ist Freundlich noch zum Ehrenmitglied der Chemical Society gewählt worden, 1939 zum Auswärtigen Mitglied der Royal Society.

Die ihm in Minnesota immerhin gebotenen Möglichkeiten konnte Freundlich nicht mehr lange genießen; denn am 31. März 1941 starb er nach nur eintägigem Krankenlager an einer Herzthrombose in Minneapolis.

Freundlich war stets eine zurückhaltende und bescheidene Persönlichkeit. Die natürliche Aggressivität, die in Amerika von einem jeden als selbstverständlich erwartet wird, fehlte ihm gänzlich. Dies war sicherlich einer der Gründe, warum nichts geschah, sein Tätigkeitsfeld über einen sehr bescheidenen Kreis hinaus zu vergrößern. Freundlich war damals schon ein gebrochener Mann. Er zeigte zwar ein mutiges Äußeres, nahm an Diskussionen lebhaft teil und bewies auch Energie, wenn es sich darum handelte, anderen zu helfen. Jedoch was ihn selbst betraf, so stand die Erfahrung der Vergangenheit wie eine dunkle Wolke über seinem inneren Horizont und löschte allen persönlichen Ehrgeiz aus.

Freundlich ist in Amerika an sich auf das herzlichste empfangen worden, und seine dortigen Kollegen und Bekannten taten alles, was sie nur tun konnten, um ihm das Einleben in Minneapolis und die Trennung von einem großen Teil seiner Familie zu erleichtern; denn nur seine zweite Frau und die eine Tochter konnten ihn begleiten, während sein Sohn und die andere Tochter in England verbleiben mußten.

Er blieb auch noch in seinen letzten Lebensjahren seiner alten Liebe zu den Schmetterlingen treu, wenn er auch in der damaligen Zeit nicht mehr selbst sammelte, doch hatten auch alle anderen Tiere ihren Anteil an seiner Kennensfreude. Eines der Bücher, die ihm große Freude machten, war ein ausführlicher Bericht über das australische Schnabeltier, das damals gerade zum ersten Male gründlich in der Gefangenschaft beobachtet worden war. Doch um ihn herum, in Minneapolis selbst und auf dem Lande, gab es viele neue Vögel und Tiere, die er dort zum erstenmal (oder doch zum erstenmal in der Freiheit) beobachten konnte und die sein besonderes Interesse weckten. Auch die frühe Geschichte von Minnesota, von den ersten Berichten an, die Reisende

und Einwanderer hinterlassen haben, beschäftigte und interessierte ihn sehr.

Sein Sohn hatte sich während seines Aufenthaltes in Amerika mit einer jungen Engländerin, einer Witwe, verheiratet, die aus ihrer ersten Ehe zwei Kinder hatte. Diese beiden Stiefkinder wurden während der Bombardierung Londons nach Amerika verschickt; so kam im August 1940 auch seine Stieftochter mit ihren Kindern nach Minneapolis und verblieb bei ihm bis zu seinem Tode. Die Gegenwart dieser lebhaften und klugen Kinder bereitete ihm Freude und Abwechslung. 1939 erfreute er sich noch an einem Enkel, dem Sohn seiner mit einem Holländer verheirateten Tochter, die in Europa geblieben war.

Wie schon in London, blieb Freundlich auch in Minneapolis so weit wie möglich mit seinen früheren Assistenten und Kollegen in Kontakt und tat, was er konnte, um denen zu helfen, die wegen der damaligen Lage in Deutschland ihre Arbeit verloren hatten und sonst in Schwierigkeiten waren. Es war ihm sehr schmerzlich, die Nachricht von dem frühzeitigen Tode seines früheren Assistenten, G. Lindau, zu erhalten.

Freundlichs Bedeutung als Forscher liegt in seiner Intuition und Phantasie, seiner Fähigkeit, die verschiedensten Probleme und Phänomene miteinander in Verbindung zu bringen und Analogien zuweilen auf verschiedenen Wissensgebieten zu erkennen. Nicht zu vergessen sind seine große Belesenheit und sein didaktisches Talent gewesen, das in seinen Vorlesungen und ganz besonders in seinem groß angelegten, 1930—1932 zuletzt in deutscher Sprache erschienenen Lehrbuch der Kapillarchemie hervortrat, das heute noch ein unentbehrliches Nachschlagewerk für alle ist, die sich mit Kolloiden wissenschaftlich oder technisch zu beschäftigen haben. Erwähnt seien auch die 1924 erschienenen „Grundzüge der Kolloidchemie" und der 1926 erschienene Bericht „Fortschritte der Kolloidchemie".

Kennzeichnend für Freundlichs innere Einstellung war auch sein Verhältnis zu seinen Mitarbeitern und Assistenten, die nicht seine Aufgaben, sondern ihre eigenen bearbeiten sollten. Man kann sich vorstellen, wie ideal für wahre Persönlichkeiten dies war, die das Glück hatten, in seinem Institut tätig zu sein. Auch seine Auffassung von Freundschaft war eine ungemein hohe. Wen er einmal als sympathisch erkannt hatte, von dem konnte er nicht mehr enttäuscht werden, weil er überzeugt war, daß auch zunächst Unverständliches in guter Absicht geschehe. Die persönliche Freiheit jedes Menschen war ihm heilig, und ich darf meine Ausführungen mit einer Erinnerung an unser letztes persönliches Zusammentreffen beschließen, bei dem er u. a. bemerkte, daß nach seiner Meinung „die Verhältnisse, die über Deutschland heraufziehen, nur ein Gewitter sind, das vorüberzieht". Nichts konnte ihm den Glauben an die Wissenschaft rauben, und heute können wir sagen: Das Gewitter ist vorbei, Freundlichs Lebenswerk aber geblieben.

Am 14.7.1954. J. Reitstötter (München)

Literatur

1) Freundlich, H., Naturwiss. **11**, 731 (1923).
2) Vgl. Freundlich, H., Z. Phys. Chem. **44**, 144 (1903).
3) Freundlich, H. und A. Brossa, Z. Phys. Chem. **89**, 306 (1915); auch Freundlich, H. und E. Loening, Kolloidchem. Beih. **16**, 1 (1922).
4) Reitstötter, J., Z. Imm. **30**, 507 (1920); Kolloid-Z. **28**, 20 (1921); auch Freundlich, H. und W. Beck, Biochem. Z. **106**, 119 (1925); Rabinerson, A., ebenda **171**, 372 (1926).
5) Windisch, W. und V. Bermann, Wschr. Brauerei **37**, 130 (1920).
6) Loening, E., Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft-Festschrift **1921**, S. 82.
7) Freundlich, H., Z. Phys. Chem. **57**, 385 (1907).
8) Freundlich, H., in Chemistry and Medicine (Minneapolis 1940), S. 3-296.
9) Freundlich, H., in The structure of protoplasm (Iowa State College Press 1942), S. 283.
10) Freundlich, H., Naturwiss. **8**, 562 (1920).
11) von Elissafoff, G., Z. Phys. Chem. **79**, 385 (1912).
12) Vgl. u. a. Prausnitz, P. H. und J. Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse (Dresden 1931); Abramson, H. A., Elektrokinetic Phenomena and their application to biology and medicine (New York 1934).
13) Freundlich, H., Biochem. Z. **150**, 522 (1924); vgl. u. a. Ettisch, G., Biochem. Z. **171**, 434 (1926); Ettisch, G. und W. Beck, ebenda **171**, 443 (1926); **172**, 1 (1926); Ettisch, G. und W. Ewig, ebenda **195**, 175 (1928); **200**, 250 (1928); **216**, 401, 430 (1929) u. a. m.
14) Freundlich, H. und P. Rona, SPreuss. (Berlin 1920), S. 397; auch Freundlich, H., Kolloid-Z. **28**, 240 (1921).
15) Freundlich, H. und A. H. Fischer, Z. Phys. Chem. **114**, 413 (1925).
16) Vgl. Freundlich, H. und Schikorr, Kolloidchem. Beih. **32**, 1 (1926).
17) Freundlich, H. und F. Juliusburger, Z. Phys. Chem. **146**, 321 (1930).
18) U. a. von Buzágh, A., Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 105 (1930); **52**, 46 (1930); auch Naturwiss. **18**, 444 (1930).
18a) Vgl. Kautsky, H., Z. Elektrochem. **32**, 349 (1926); auch Kautsky, H. und Blinoff, Z. Phys. Chem. **139**, 497 (1928).

19) Vgl. Freundlich, H. und F. Emslander, Z. Phys. Chem. **49**, 317 (1904).
20) Hauser, E. A., Kolloid-Z. **36**, 15 (1925).
21) Lepetit u. a., Rev. Gen. Caoutchouc **25**, 3 (1948).
22) l. c. vgl. auch Freundlich, H. und A. Gyemant, Z. Phys. Chem. **100**, 182 (1922).
23) Posnjak, E., Kolloidchem. Beih. **3**, 443 (1912).
24) Diesselhorst, H., H. Freundlich und W. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift (Braunschweig 1915); auch Diesselhorst, H. und H. Freundlich, Physik.-Z. **16**, 413 (1915).
25) Zocher, H., Z. Phys. Chem. **98**, 293 (1921); auch Freundlich, H. F. Stapelfeldt und H. Zocher, Z. Phys. Chem. **114**, 161 (1924); Freundlich, H., H. Neukircher und H. Zocher, Kolloid-Z. **38**, 48 (1926); ferner die zahlreichen von H. Zocher allein gezeichneten Arbeiten, u. a. Z. Phys. Chem. **98**, 293 (1921); Kolloid-Z. **31**, 336 (1925) u. a. m.
26) Zocher, H. Z. anorg. Chem. **147**, 91 (1925); Zocher, H. und K. Jacobsohn, Kolloid-Z. **41**, 220 (1927); Kolloidchem. Beih. **28**, 167 (1929).
27) Szegvari A. und E. Schalek, Kolloid-Z. **32**, 318 (1923); Kolloid-Z. **33**, 326 (1923).
28) v. Peterfi, Arch. Entwicklungsmech. **1912**, 660 (1927); vgl. auch Freundlich, H., Thixotropy (Paris 1935).
29) Seifriz, W., Z. Phys. Chem. **104**, 233 (1923).
30) Freundlich, H. und H. L. Röder, Trans. Faraday Soc. **34**, 308 (1938).
31) Freundlich, H. und F. Juliusburger, Trans. Faraday Soc. **31**, 1920 (1935).
32) Freundlich, H. und A. D. Jones, Z. Phys. Chem. **40**, 1217 (1937).
33) Freundlich, H. und K. Söllner, Kolloid-Z. **45**, 348 (1928); vgl. auch H. Freundlich, F. Rogowski und K. Söllner, Z. Phys. Chem. **160**, 469 (1932); vgl. u. a. K. Söllner, Sonic and Ultrasonic Waves in Colloid Chemistry (New York 1944), S. 337 ff.

Aus dem Industrial Distributors Ltd. Diamond Research Department, London

Betrachtungen über elastische und plastische Härte*)

Von Paul Grodzinski

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juni 1954)

Die Beziehungen zwischen Zugfestigkeit und Härteprüfung sind schon häufig diskutiert worden, und es wurde vielfach versucht, eine mathematische Beziehung zu finden. In wenigen Fällen wurde darauf hingewiesen, daß doch die Versuchsausführung in beiden Fällen eine ganz verschiedene ist. Ich habe es mir vor einigen Jahren zur Aufgabe gestellt, den Härteversuch in gleicher Weise auszuführen wie den hochentwickelten Zugfestigkeitsversuch, und die folgenden Ausführungen mögen zeigen, wie weit dies geglückt ist.

Im Zugfestigkeitsversuch wird seit den erfolgreichen Arbeiten des amerikanischen Professors R. H. Thurston, veröffentlicht im Jahre 1873, ein Zugfestigkeits-Schaubild selbsttätig aufgenommen, d. h. die Belastung oder die Spannung werden über der Verlängerung oder Dehnung der Probe aufgetragen.

Beim Härteversuch wird heute noch im allgemeinen nur eine Belastung aufgebracht und nach Abnahme dieser Belastung die bleibende oder plastische Formänderung gemessen. W. C. Unwin (1897) und E. Meyer (1908) führten schon Untersuchungen bei verschiedenen Belastungen aus und trugen die Ergebnisse in ein doppellogarithmisches Schaubild ein. Bemerkenswert war, daß Unwin bereits die Formänderung unter Belastung ermittelte. Diese erwähnten Untersuchungen stellen bereits die weitgehendste Analyse des Härteprüfvorganges dar, und in den vergangenen 50 oder 60 Jahren sind eigentlich keine weiteren grundlegenden Änderungen zu verzeichnen mit Ausnahme, daß man widerstandsfähigere Härteprüfkörper aus Diamant verwendet, die Belastungen recht erheblich verringert hat und über bessere Meßmittel und Maschinen verfügt.

Die Versuchsausführung allein zeigt bereits, daß man es mit ganz verschiedenen Verfahren im Zugfestigkeitsversuch und bei der Härteprüfung zu tun hat. Das Zugfestigkeitsschaubild gibt die gesamte Verformung des Werkstückes unter Belastung. Sie ist zu Beginn im wesentlichen elastisch, geht in den plastischen Bereich über und führt schließlich zum Bruch. Bei der üblichen Ausführung der Härteprüfung wird zuerst der Eindringvorgang ausgeführt, d. h. derjenige Vorgang, der bei der Zugfestigkeitsprüfung in einem Schaubild aufgezeichnet wird, und erst nachher wird die in der Oberfläche verursachte bleibende Verformung gemessen. Diese bleibende Verformung wird jedoch um so kleiner, je kleiner die Belastung gewählt wird, wie z. B. bei neuzeitlichen Mikro- und Kleinlast-Härteprüfungen. Hierauf ist jedoch bisher nur in Einzelfällen in der Literatur hingewiesen worden.

*) Vortrag, gehalten auf dem Herbert Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

Auf elastische Effekte kann indirekt aus dem Anstieg der Härtekurve bei kleinen Belastungen geschlossen werden, bei denen sich jedoch auch der Einfluß der Versuchsausführung, des Gerätes, der Aufbringung der Belastung, die Abmessung des Diamanten und die Form des Diamanten besonders bemerkbar machen. Die elastische Härte kann weiter bei den üblichen Verfahren der Mikro-Härteprüfung aus der Verformung des Eindruckes und insbesondere aus der Randwulstbildung abgeleitet werden. Demgegenüber erlaubt die Aufbringung eines hauchdünnen Rußüberzuges, zuerst von H. Hertz angewandt, oder eines dünnen Silber-Überzuges, zuerst von R. Esnault-Pelterie beschrieben, die elastischen Eigenschaften während der Formänderung zu studieren. Während neuere Forscher, wie C. B. Brodie, R. Smoluchowski und E. B. Bergsman, den Eindringdiamanten mit einer Rußschicht versahen, hat der Verfasser Erfahrungen mit dünnen aufgedampften Silberschichten und durch Kerzenflamme aufgebrachten Rußschichten gesammelt. Kommt der Diamant, insbesondere eine Diamantenschneide, mit einer derartig behandelten Oberfläche in Berührung, so zerreißt der Film und wird zerstört. Der Verfasser nimmt an, daß sich die Zerstörung des Filmes auch über den eigentlichen Berührungsbereich hinaus auf den nur einer Durchbiegung unter der Prüflast unterliegenden Teil der Oberfläche erstreckt. Während derartige Untersuchungen mit Diamantpyramiden (Vickers) zu starken Streuungen im unteren Lastenbereich führten, ergaben Messungen am Doppelkegel (Abb. 1) eine Verformung, die sich nicht dem Werte Null bei kleinen Belastungen näherte, sondern für die Belastung Null einem Festwerte der Eindringlänge zustrebte (Abb. 2). Dies ist jedoch nicht mit der Erfahrung übereinstimmend und ist möglicherweise auf die auch unter kleinsten Belastungen auftretende Linienberührung zwischen Ebene und Zylinder zurückzuführen.

Abb. 1. Aus der Zerstörung einer hauchdünnen Ruß-Schicht mittels eines Doppelkegeldiamanten kann auf die elastische Rückverformung einer Oberfläche geschlossen werden

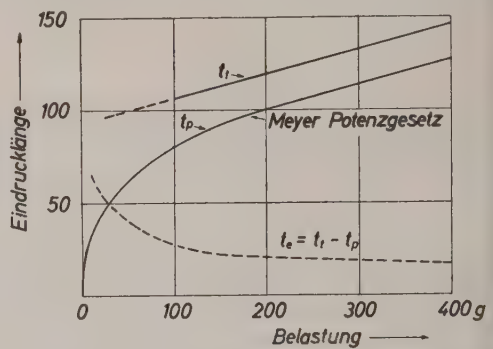


Abb. 2. Ergebnisse von Untersuchungen nach Abb. unter verschiedener Belastung

Wenn die gegenwärtige Härteprüfung zuvor als rückschrittlich bezeichnet wird, so soll dies jedoch nichts gegen die Nützlichkeit und die Bequemlichkeit dieses Verfahrens sagen. Dies ist auch der Grund, warum die Härteprüfung heute so weitgehend bevorzugt wird und in einigen Fällen die allein angewandte Werkstoffprüfung ist. Beim Zugfestigkeitsversuch muß eine Probe bestimmter Größe und Form, sowie Oberflächengüte hergestellt werden, um Streuungen in den Versuchsergebnissen klein zu halten. Beim Härteprüfversuch dagegen kann eine bereits vorhandene Fläche des Prüfstückes benützt werden oder ist lediglich einem zusätzlichen Polier- oder Glätteverfahren zu unterwerfen. Weiterhin entfällt die Notwendigkeit, ein Prüfstück besonderer Größe und Form herzustellen, was bei vielen wissenschaftlichen und technischen Werkstoffen heute kaum möglich ist. Somit hat die Härteprüfung den Vorteil einer leichten Ausführbarkeit des Versuchsstückes gegenüber der Zugfestigkeit und kann in der Form der Mikro-Härteprüfung als zerstörungsfreie Werkstoff-Prüfung angesehen werden.

Da die bisherigen Vorschläge und Verfahren nicht zufriedenstellend waren, wurde eine neue Lösung gesucht. Zur Entwicklung eines Härteprüfgerätes mit veränderlicher Belastung und Messung des Eindruckes unter der Belastung in weitgehender Analogie zum Zugfestigkeitsversuch waren eine Anzahl von Überlegungen anzustellen und verschiedene Entscheidungen zu treffen. Die erste Überlegung bezog sich auf die Messung des Eindruckes. In einem Gerät dieser Art ist der Eindruck zu messen während der Zeit, in der der Eindringdiamant in unmittelbarer Berührung mit dem Prüfstück steht. Wollte man hierbei die Länge des Eindruckes ausmessen, so wäre dies nur mittels optischer Projektion möglich. Die größtmögliche Vergrößerung in diesem Falle wäre von der Größenordnung 1000 : 1. Jedoch wäre eine Anzahl von Nebeneinflüssen, wie die Wulstbildung der Prüfstückoberfläche, zu berücksichtigen. Infolgedessen blieb als einzige Möglichkeit die Messung der Eindringtiefe, und hier treten wiederum eine Reihe von theoretischen und praktischen Schwierigkeiten auf wegen der sehr kleinen Eindringtiefe in der Kleinlasthärteprüfung. Weiterhin wurde erkannt, daß bei der Tiefenmessung die Wulstbildung, die meistens nach Abnahme der Prüfdiamanten auftritt, keinen Einfluß hat. Andererseits wird die Oberfläche nahe des Eindrucks unter dem Druck elastisch nachgeben, und das Ergebnis würde sowohl die elastische als auch die plastische Formänderung mit einschließen.

Zuerst wurde die Verwendung von elektrischen Meßgeräten in Betracht gezogen. Während diese Verfahren sehr empfindlich und geeignet für das Ausmessen kleiner Bewegungen sind, wäre jedoch eine Kathodenstrahlröhre notwendig, um die Formänderung laufend anzuzeigen. Diese Anzeige müßte dann noch photographisch registriert werden, und dies würde die Einrichtung sehr kompliziert machen durch die große Anzahl sehr empfindlicher Geräte.

Eine andere Möglichkeit ergibt sich durch die Tiefenmessung mittels eines optischen Komparators, und ein derartiges Gerät hat praktisch dieselbe Ablesegenauigkeit wie die schließlich angewandte Luftdruckmessung. Auf der anderen Seite gibt das pneumatische Meßverfahren die Möglichkeit einer hohen Übersetzung und konnte bereits zur Zeit dieser Entwicklung zusammen mit einem Gerät zum Aufzeichnen verwendet werden. Infolgedessen konnte für die Aufgabe der Härteprüfung unter Last eine bereits bekannte und erprobte Ausführung verwendet werden.

Kürzlich hat eine deutsche Instrumenten-Firma einen Lichtpunkt-Linienschreiber entwickelt, der möglicherweise zusammen mit einer elektrischen oder pneumatischen Meßeinrichtung verwendet werden könnte. Dies wäre jedoch eine zusätzliche Einrichtung, die die nicht unerheblichen Kosten des Gesamt-Instrumentes noch erhöhen würde.

Die gegenwärtige Einrichtung (Abb. 3 und 4) ist wie folgt ausgeführt:

Ein senkrechter Halter aus Leichtmetall ist zwischen zwei dünnen Parallel-Federblättern aufgehängt und trägt den Eindringdiamanten am unteren Ende. Dieser mit einer Kugel versehene Halter wird am oberen Ende durch einen Waagebalken mit beweglichem Gewicht belastet. Der einseitige Waagebalken arbeitet mit einem Belastungsanstieg von 10 : 1, so daß mittels eines beweglichen Gewichts von 100 g eine Höchstlast von 1 kg ausgeübt werden kann. Das Gewicht kann leicht gegen andere Gewichte von 50 und 25 g ausgewechselt werden, wodurch sich Höchstlasten von 500 und 250 g ergeben. Der Waagebalken ist in Kleinstkugellagern aufgehängt und trägt einen Tesa-Inclinometer zur Beobachtung der horizontalen Lage. Das Gewicht wird durch einen Faden bewegt, der um eine Trommel gewickelt wird, die durch einen Synchron-Motor mit Zahnraduntersetzung angetrieben wird. Hierdurch ergibt sich eine Geschwindigkeit von 40 cm/min. Sobald das Gewicht das äußere Ende des Waagebalkens erreicht hat, wird der Motor automatisch abgeschaltet. Ein zweiter Synchron-Motor mit Untersetzungsgetriebe und Trommel der gleichen Art ist auf der anderen Seite des Waage-Balkens angeordnet, um das Gewicht in seine ursprüngliche Lage zurückzubringen. (Die Anregung hierzu verdanke ich Prof. M. Born, Bad Pyrmont, früher Göttingen.) Jede der Trommeln ist mit einer handbetätigten Kupplung versehen, so daß jeweils nur die eine oder andere Trommel arbeitet. Eine Luftdruckdüse ist parallel zum senkrechten Halter angebracht und mit einer senkrecht arbeitenden Feineinstellung mit dem das Prüfstück tragenden Halter verbunden. Gegenüber der Öffnung der Luftdruckdüse befindet sich eine Platte, die am

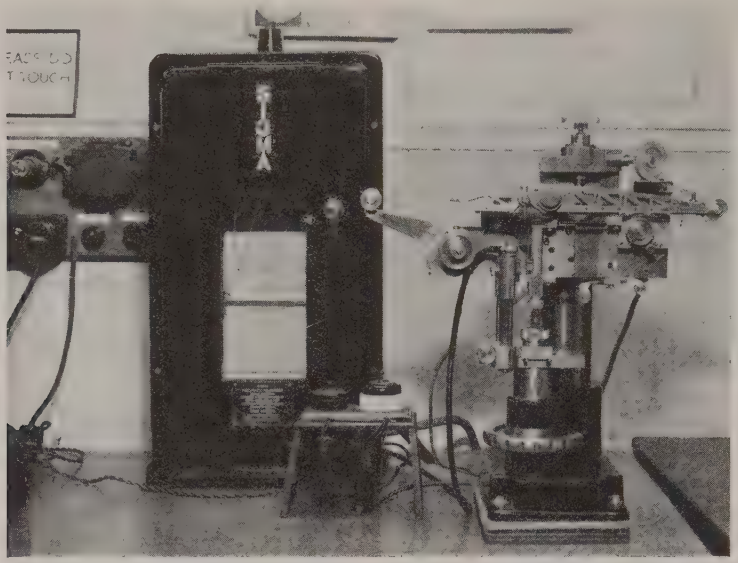


Abb. 3. Härteprüfer mit veränderlicher Belastung, elektrische Schalteinrichtung und Druckluftmeß- und -aufzeichengerät

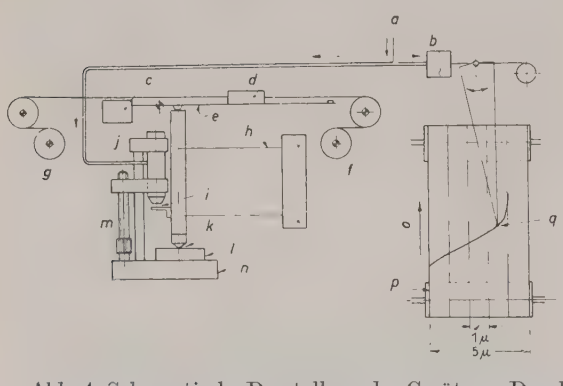


Abb. 4. Schematische Darstellung des Gerätes. a Druckluftleitung, b Membrankapsel, c Gegengewicht, d Bewegliches Belastungsgewicht, e Waagebalken, f Trommel 1 für Belastung, g Trommel 2 für Entlastung, h Federband, i Luftspalt, j Luftdüse, k Eindringdiamant, l Prüfstück, m Feineinstellung des Luftspaltes, n Tisch zur Auflage des Prüfstückes, o Ordinate der Aufzeichnung, die Zeit oder die Belastung des Vorganges wiedergebend, p Aufzeichengerät, q Feder zum Aufzeichnen

senkrechten Halter angebracht ist. Diese trägt einen hoch-polierten Saphir-Deckstein, um jede Abnützung zu vermeiden. Der Abstand zwischen der Endfläche der Düse und dem Deckstein ist 0,1 mm. Der gesamte Meßbereich ist 5μ (vergrößert auf 100 mm Breite in der Aufzeichnung, d. h. Übersetzung 20 000 : 1). Ein Luftdruck von etwa 7 g wird gegen den Deckstein ausgeübt, der hinsichtlich der Höchstlast von 1 kg vernachlässigt werden kann. Bei einem so kleinen Meßbereich, wie er durch 5μ vorhanden ist, tritt die Frage auf, wie der Beginn der Prüfung genügend genau eingestellt wird. Der Beginn des Versuches oder die Null-Lage ist gegeben, wenn der die Feder tragende Hebel sich vollständig frei nach beiden Richtungen bewegen kann. Die Luftdruckdüse, wie erwähnt, ist mit einer vertikalen Feineinstellung ver sehen, die schematisch in Abb. 4 gezeigt wird. Durch die Betätigung dieser Einrichtung kann die Feder in die Null-Stellung gebracht werden. Bei der gegenwärtigen Konstruktion des Gerätes ist jedoch noch eine sorgfältige und feinfühlige Handhabung notwendig, die möglicherweise durch eine Servo-Steuerung ersetzt werden kann.

Das Prüfstück selbst ist im unteren Teil des Gerätes eingespannt. Ursprünglich war die Luftdruckdüse mit dem oberen Teil des Gerätes verbunden, und dies führte durch den außerordentlich kleinen Meßbereich zu Versuchsfehlern. Dies ist jedoch ein Gerätefehler, der noch immer in praktisch allen handelsüblichen Härteprüfeinrichtungen auftaucht. W. C. Unwin in den im Jahre 1897 vorgenommenen Härteprüfungen beschreibt bereits eine Anordnung, wobei die Meßeinrichtung nicht durch die aufgebrachte Last beeinflußt wird und mit dem unteren Teil des Gerätes oder dem Prüfstückhalter verbunden war; eine Verbesserung dieser Einrichtung wurde K. Meyer patentiert.

Der Luftdruck, der zur Luftdruckdüse gelangt, wird zu einer Kapsel mit einer Membrane geführt. Je nach dem durch den Abstand zwischen Düse und Deckstein bestehenden Abstand wird diese Membrane bewegt, und diese, Bewegung wird übertragen und vergrößert von einer oszillierenden Spindel, die eine Schreibfeder an einem langen Hebelarm trägt. Das Papierband bewegt sich mit einer Geschwindigkeit, die $^1/_2$ der Geschwindigkeit des bewegten Gewichts ist. Die gesamte Prüfzeit von Beginn bis zum Erreichen der Höchstlast beim Normalversuch ist 30 Sekunden. Während dieser Zeit wird der Werkstoff sowohl elastisch als auch plastisch verformt (Belastungsbereich im Schaubild). Nachdem das bewegte Gewicht seine Endstellung erreicht hat, kann man den Papiervorschub weiter laufen lassen und nunmehr die Neigung des Werkstoffes, unter der Belastung zu kriechen, beobachten. Dann kann das Gewicht mit gleicher Geschwindigkeit in die Ausgangsstellung zurückgebracht werden, und während dieses Abschnittes zeigt sich, wie sich der Werkstoff allmählich erholt. Es wird jedoch nicht die ursprüngliche Ausgangsstellung erreicht. Läßt man das Papierband weiterlaufen, so ergibt sich ein Relaxation-Schaubild, d. h. der vom Eindring-Diamanten verursachte Eindruck wird immer flacher; dies wird hauptsächlich bei Kunststoffen wie z. B. Nylon beobachtet. Der Abstand zwischen dem Beginn des Versuchs (Nullstellung) und nach Abnahme der Versuchslast ist die bleibende Verformung, die man üblicherweise mißt, z. B. beim Rockwell-Härteprüfverfahren. Ist die Oberfläche der Probe nicht hochglanzpoliert oder hat andere Unvollkommenheiten, dann ist es empfehlenswert, eine Vorlast von z. B. 50 oder 100 g anzuwenden, wodurch der Versuch dann dem Rockwell-Härteversuch gleicht.

Einige kennzeichnende Aufzeichnungen seien im folgenden besprochen: In Abb. 5 sind vollständige Aufzeichnungen (Belastung, Kriechen, Abnahme der Belastung, Relaxation) für polierte Prüfstücke aus Kupfer, Messing und Stahl wiedergegeben, die alle unter den gleichen Versuchsbedingungen geprüft wurden. Es wurde eine Prüflast von 50 g angewandt, die dann mittels der beschriebenen Laststeigerungseinrichtung stetig auf 500 g erhöht und dann wieder auf 50 g erniedrigt wurde. Vom Standpunkte des Gerätes waren diese

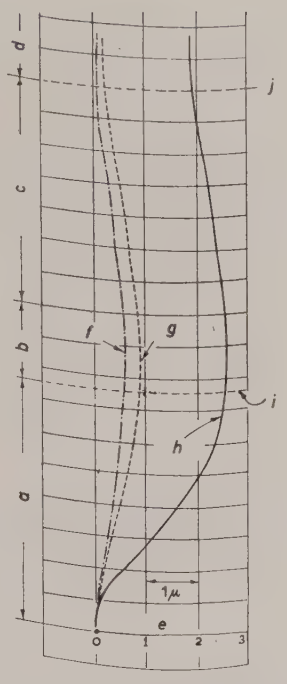


Abb. 5. Aufzeichnungen des Härteprüfers mit Laststeigerung an polierten Oberflächen von Stahl, Messing und Kupfer. Vorlast 50 g, Belastung auf 500 g gesteigert und dann wieder auf 50 g verringert. a Hauptlast aufgebracht, b Zeit (unter Hauptlast), c Hauptlast abgenommen, d Zeit (unter Vorlast), e 50 g Vorlast, f Stahl, g Messing, h Kupfer, i Hauptlast 500 g, j 50 g Vorlast

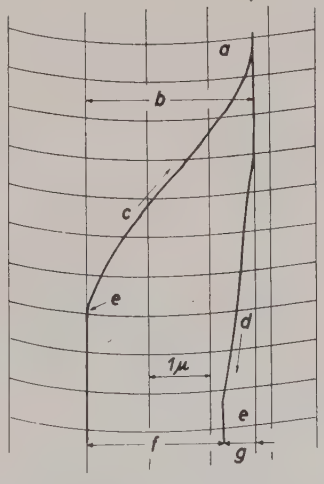


Abb. 6. Hystereseschaubild der Aufzeichnung für Kupfer nach Bild 5. a 500 g Hauptlast, b Gesamtverformung, c Belastung ansteigend, d Belastung abnehmend, e 50 g Vorlast, f plastische oder bleibende Verformung, g elastische oder zurückgehende Verformung

Bedingungen nur für Kupfer geeignet, und die angewandte Belastung war für Messing und Stahl (siehe Abb. 7) nicht genügend; jedoch ist das Ergebnis recht aufschlußreich: Stahl und Messing ergeben nur eine

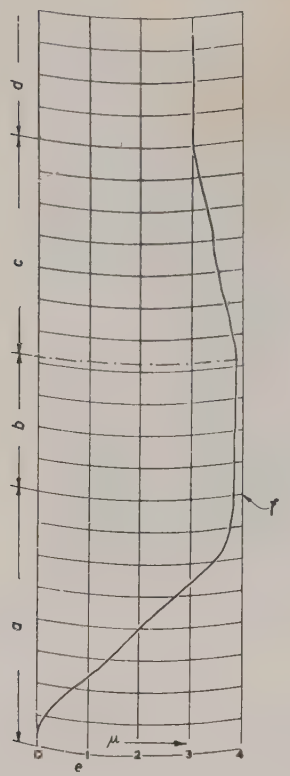


Abb. 7. Aufzeichnung des Härteprüfers mit Laststeigerung an einer polierten Stahloberfläche. Vorlast 200 g, auf Belastung 1000 g gesteigert und dann wieder auf 200 g verringert. a Hauptlast aufgebracht, b Zeit (unter Hauptlast), c Hauptlast abgenommen, d Zeit (unter Vorlast), e 200 g Vorlast, f 1000 g Hauptlast

sehr kleine bleibende Verformung, während die bleibende Verformung von Kupfer recht erheblich ist.

Es ist vielleicht von Vorteil, ein Hystereseschaubild aus dem Schaubild Abb. 5 zu entwickeln, das anzeigt, welcher Anteil der zur Herstellung des Eindruckes aufgewandten Energie verloren geht. Dies ist in Abb. 6 für Kupfer entwickelt, während Abb. 7 ein Schaubild für Stahl zeigt mit einer Vorlast von 200 g, die bis auf eine Hauptlast von 1000 g gesteigert wurde, um dann wieder auf 200 g verringert zu werden. In diesem Fall ist nahezu die volle Breite des Papierbandes ausgenützt.

Abb. 8 zeigt den vollständigen Belastungs- und Entlastungszyklus für Nylon (Polyamid). An diesem thermoplastischen Werkstoff kann deutlich das Kriechen unter Belastung als auch die Relaxation nach Abnahme der Belastung studiert werden. Die Relaxationsrate ist wesentlich geringer als die Kriechrate.

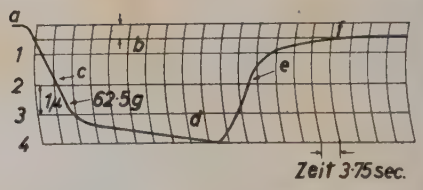


Abb. 8. Aufzeichnung des Härteprüfers mit La steigerung an Nylon. a Belastung 0 g, b 0,5 μ Eindrin tiefe nach einer Versuchsdauer von etwa 1 min. c H lastungszeit 7,5 sec., d Kriechzeit etwa 30 sec. e Er lastungszeit 7,5 sec., f Relaxation, g Zeiteinteilu 3,75 sec.

Zusammenfassung

Es werden die besonders bei der Mikrohärt prüfung auftretenden elastischen Formänderungen b sprochen und auf einfache Verfahren im Aufdampf von Silberschichten und Aufbringen von Russschicht hingewiesen, um die elastischen Formänderungen a einfache Weise sichtbar zu machen. Beschreibung ein neuen Gerätes, das erlaubt, den Härteprüfversu in ähnlicher Weise wie den Zugfestigkeitsversuch durc zuführen. Die Belastung sowie Entlastung werden Abhängigkeit der Zeit ausgeführt, einschließlich d Beobachtung des Kriechens (unter konstanter B lastung) und der Relaxation (Belastung 0), die in besondere für Weich- und Kunststoffe wichtig sin

Literatur

Bergsman, E. B., Bull. Amer. Soc. Test. Mat. 195 S. 37, TP 181.

Braun, A., Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 1 72 (1953).

Braun, A., Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 2 56—58 (1954).

Brodie, C. B. und R. Smulochowski, Tran Amer. Soc. Metals **35**, 374 (1945).

Esnault-Pelterie, R., Rev. Metall. **23**, 533 (1926 **27**, 396 (1927).

Grodzinski, P., Proc. Second. Internat. Congre on Rheology. Oxford 26—31 July 1953 (London 1954 S. 303 bis 309.

Meyer, E., Forsch. Gebiete Ingenieurw. 190 No. 65/66.

Unwin, W. C., Proc. Inst. Cic. Engs. **1897**.

Unwin, W. C., The testing of materials of constru tion (London 1899).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Pfender (Berlin)

Pfender (Berlin-Dahlem): Mir scheint, daß ma überhaupt mehr daran denken sollte, anstelle vo Einzelwerten die Kurven, die den zeitlichen Ein fluß mit berücksichtigen, etwas stärker zu betonen Es ist an uns, diese Anregung aufzugreifen und z überlegen, welche Vorteile es hat; vielleicht abe auch zu überlegen, ob diese Meßweise nicht etwa z große elastische Beträge vortäuscht, weil die An der Messungen, des Anschlusses der Düsen und de Spaltänderung andere Konstruktionsteile der ganze Prüf- und Meßanordnung ebenfalls mit einbezieh

Grodzinski (London): Der einzige Meßfehle neben möglichen Fehlern in der Lastaufbringung kann durch die seitliche Anordnung der Meßdüs auftreten. Dies kann auf einfache Weise in eine

Neukonstruktion beseitigt werden, indem die Meßlüse koaxial mit dem den Eindringkörper tragenten Halter angeordnet wird. Eine meßtechnische Überprüfung des Gerätes durch ein Universitätslaboratorium ist gerade im Gange.

Melchior (Berlin-Dahlem): Wie steht es mit der rheologischen Seite der Härteprüfung: Wo bleibt das verdrängte Material? Wie strömt es weg? Dieser rheologische Vorgang dürfte bei den verschiedenen Stoffarten ziemlich verschieden verlaufen.

Grodzinski (London): Systematische Versuche in dieser Richtung wären noch durchzuführen.

Schultze (Hannover): Ich verweise auf die Arbeiten von Prof. A. Smekal über den Ritzvorgang von Stahlarten auf Glas, veröffentlicht in Z. Physik. Welche Größenordnung haben die Hertzschen Pressungen und die effektiven Pressungen?

Grodzinski (London): Die Pressung oder der spezifische Druck ist gerade bei der Härteprüfung ein sehr mißverständlicher Punkt. Bei der Zugfestigkeitsprüfung ist es die Spannung über den Querschnitt; bei der Härteprüfung ist es eine Frage, die vom Eindringkörper abhängt und deshalb genau im einzelnen untersucht werden muß. Die durchschnittliche Spannung, die wir als „Härte" bezeichnen, kommt an keiner Stelle zwischen dem Eindruckskörper und der Oberfläche vor. Deshalb schlage ich lieber vor, die Härte nur in kg anzugeben, die eine bestimmte Formänderung, d. h. Formänderungseinheit verursacht, und die Frage der Spannung und Spannungsverteilung offen zu lassen. Dies ist auch bei anderen Prüfverfahren üblich, z. B. bei der Martensschen Ritzhärteprüfung und anderen.

Pfender (Berlin-Dahlem): Die Normalpressungen sind unmittelbar beim Eintritt des Körpers verhältnismäßig hoch. Das Ganze geht aber kubisch auseinander, so daß schon in kurzer Entfernung eine gestützte elastische Verformung da ist. Nach Föppl sind die größten Schubbeanspruchungen etwa 0,7- bis 0,8fach der Berührungsbreite, so daß etwas unterhalb die größte plastische Verformungsgefahr vorherrscht. Diese Dinge gehen nun alle ineinander über. Sie sind unterschiedlich, wenn es sich um einen Werkstoff handelt, der verfestigungsfähig ist, also bei wachsender Verformung seinen Formänderungswiderstand steigert, gegenüber Metallen, die nicht verfestigungsfähig sind, wie Blei. So ergeben sich unterschiedliche Auffassungen und Vorstellungen über zweckmäßige Härtemessung besonders dann, wenn man dazu übergeht, Thermoplaste oder Plaste ebenfalls mit Eindring-Härteprüfungen zu vergleichen, bei denen dann niedriger E-Modul bei sehr starker Kriechneigung mit Metallen mit hohem E-Modul und im allgemeinen geringer Kriechneigung verglichen werden. Beide Dinge laufen dann vollkommen verschieden und sind in der Form, wenn man einfach von Pressungen spricht, ohne Zeitangabe, ohne Lastangabe, ohne Eindringkörperform-Beschreibung, nicht mehr vergleichbar.

Ludwig (Stuttgart): Ich verweise auf ein von Dr. Böklen, Stuttgart, entwickeltes Gerät, mit dem ähnliche Kurven aufgezeichnet werden können (Hersteller: O. Wolpert KG., Ludwigshafen). Es ist für größere Prüfkräfte gedacht. U. a. sind Kriechkurven an Hand von Druckversuchen an Blei aufgezeichnet worden.

Pfender (Berlin-Dahlem): Man kann auch anders vorgehen, derart, daß man die Kraft wachsen läßt. So kann man Vorgänge laufend verfolgen, wenn unterhalb einer solchen Stelle, z. B. bei wachsender Eindringtiefe, andere Werkstoffverhältnisse vorliegen; z. B. bei einer harten und einer weichen Schicht treten solche Unstetigkeitsstellen auf (Problem der Oberflächenhärtung), und dies kann man der Dicke der Einsatzhärtung zuordnen, wenn man den ganzen Vorgang ablaufen läßt; man ist dann nicht auf Stichproben angewiesen. Deshalb ist, so glaube ich, der Vortrag von Herrn Grodzinski so wertvoll, weil er uns darauf hinweist, solches Geschehen als einen Vorgang und nicht als einen Zustand anzusehen. Mit solchen Geräten wäre die Lösung bestimmter rheologischer Fragen möglich. Man könnte in einfacher Art Zeit oder Last oder beides abhängig von Formänderungswiderständen in Werkstoffen oder Werkstoffkonstruktionen verfolgen.

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Rheologische Probleme der Spannungsoptik*)

Von W. Feucht

Mit 31 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juli 1954)

Spannungsoptik ist bekanntlich ein experimentelles Modellverfahren zur Ermittlung mechanischer Spannungen und Spannungsfelder in belasteten Konstruktionsteilen. Vor schon fast 140 Jahren von Brewster erfunden, seit etwa 50 Jahren systematisch in Anwendung, in raschem Aufschwung seit den letzten 35 Jahren, finden wir heute die Spannungsoptik namentlich in den USA als ein weitverbreitetes und als schnell und zuverlässig anerkanntes Untersuchungsmittel für rechnerisch schwer zugängliche Festigkeitsprobleme.

Die heutigen Leistungen der Spannungsoptik (Abb. 1) umfassen die Ermittlung mechanischer Spannungsfelder für zweiachsige und dreiachsige Spannungszustände im elastischen Bereich bei statischer

*) Vortrag, gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

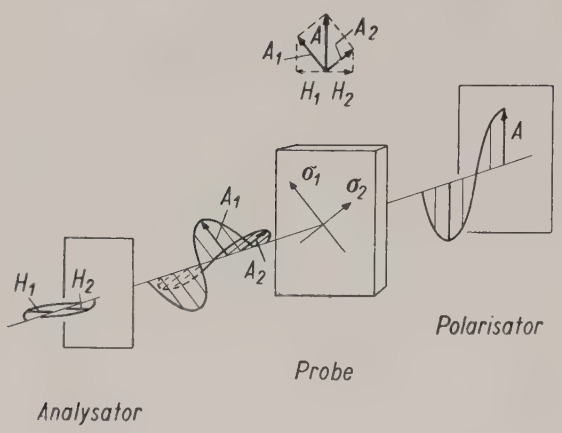


Abb. 1. Strahlengang bei spannungsoptischen Unters.

und dynamischer Last und neuerdings sogar im elasto-plastischen Bereich, wenigstens im zweiachsigen Spannungszustand.

Das spannungsoptische Verfahren beruht auf der Ausnutzung des optischen Effektes der Doppelbrechung, den gewisse durchsichtige Werkstoffe in verschiedenem Maße aufweisen, vor allem Kunstharze der Phenolformaldehydgruppe, wie Dekorit, Trolon, Phenolit, Bakelit, aber auch Zelluloid, Plexiglas, Gelatine, Gummi und gewöhnliches Glas.

Die Doppelbrechung (Abb. 1) ist die Eigenschaft, linear polarisiertem Licht verschieden großen Durchgangswiderstand zu bieten, und zwar in Abhängigkeit von Richtung und Größe der mechanischen Hauptspannungen. Durch einen Polarisator vertikal polarisiertes Licht wird daher beim Eintritt in den doppelbrechenden Körper in 2 Komponenten zerlegt nach den Richtungen der großen und kleinen Hauptspannung. Diese Komponenten durchlaufen den Körper mit verschiedenen Geschwindigkeiten, so daß beim Passieren des Modells ein Gangunterschied entsteht, welcher der Differenz der Hauptspannungen und der Materialdicke proportional ist. Von diesen Komponenten verwertet man wieder-

um nur Komponenten, und zwar die beide ersichtlich entgegengesetzt gleichen hor zontalen Komponenten; man läßt allei diese Komponenten durch ein zweite Polarisationsfilter, den Analysator, zu Beobachter bzw. zur Kamera gelangen. D Durchlaßrichtung des Analysators ist hie für waagerecht, also unter 90° zum Polar sator gestellt. Diese übrig bleibenden hor zontalen Lichtkomponenten interferiere miteinander, sie addieren sich algebraisc insbesondere löschen sie sich dann in jede Zeitpunkt aus, wenn sie in Gegenphas sind. Das ist immer dann der Fall, wenn a Ende des Modells der Gangunterschied ei ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträg Somit ist Auslöschung an ganze Vielfach bestimmter Hauptspannungsdifferenzen g bunden.

Wird demnach ein doppelt-brechende Körper, der als Scheibe von überall gle cher Dicke ausgebildet ist, mit zunehmende Kraft gezogen oder gedrückt, so erschein er abwechselnd hell und dunkel in dieser Strahlengang. Besitzt der Körper Zone verschiedener Spannungen (Abb. 2), wi

Abb. 2. Spannungsoptischer Eichversuch

beim Biegeversuch, so ergeben sich dunkl Linien, Linien gleicher Hauptspannungs differenz. Gleiche Hauptspannungsdiffe renz bedeutet bekanntlich auch gleich Hauptschubspannung. Jede Linie gibt so mit die gesamte dort herrschende Haupt schubspannung an, eine sehr geschätzt Eigenschaft eines solchen Bildes, weil e hierdurch den Wert hat wie Hunderte vo mühsamen Einzelmessungen, insbesonder dann, wenn die Linien (Abb. 3) einen kom

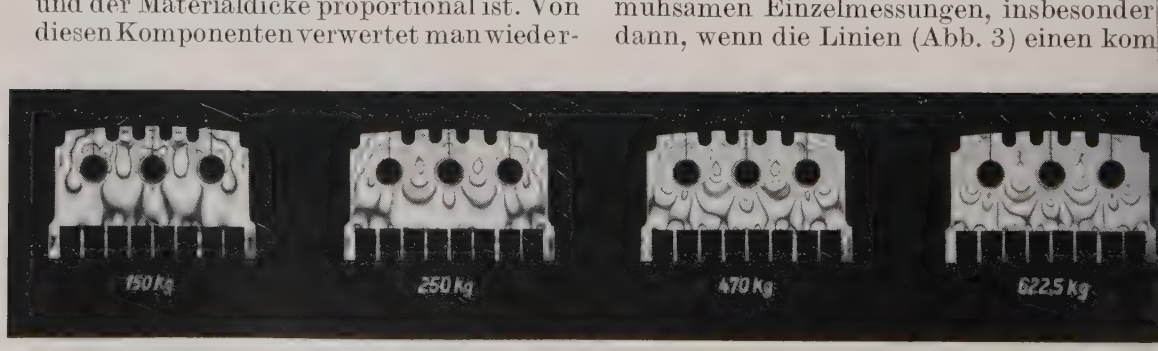


Abb. 3. Isochromaten am Dekoritmodell eines Generatorläuferbleches bei verschiedener Belastung (nach MPA

plizierten Verlauf haben. Diese Linien erscheinen nur bei Verwendung einfarbigen Lichtes schwarz; mit weißem Licht sind sie farbig. Sie werden daher „Isochromaten" genannt, d. h. Farbgleichen. Aus den Isochromaten geht allgemein nur die Größe der Hauptschubspannung τ_H, nicht auch ihre Richtung hervor. Aber die Größe der Hauptschubspannung reicht zumeist allein schon zur Sicherheitsbeurteilung einer Konstruktion aus.

Größe und Richtung der Hauptspannungen σ_I und σ_{II} lassen sich an lastfreien Rändern einfach bestimmen, da dort die zum Rande senkrechte Hauptspannung Null ist. Die Richtung der verbleibenden Hauptspannung stimmt daher dort mit der Randrichtung überein. Aus diesem Grunde ergibt sich die Größe dieser Hauptspannung als doppelter Betrag der Hauptschubspannung, deren Zahlenwert von der Isochromate über die optische Eichkonstante des Materials geliefert wird.

Größe und Richtung der Hauptspannungen inmitten eines Spannungsfeldes werden wie folgt gefunden: Die Richtung der Hauptspannungen wird durch einen zweiten Linientyp, durch die Isoklinen, d. h. Richtungsgleichen, angegeben (s. Abb. 4). Diese Isoklinen entstehen gleichfalls bei Anwendung des gezeigten Strahlenganges. Auf diesem Bild hier erscheinen sie jedoch allein infolge spezifisch niedriger Belastung eines optisch wenig wirksamen Materials, nämlich Plexiglas. Hingegen waren auf den bisherigen Bildern allein die Isochromaten zu sehen, da dort die Isoklinen durch Anwendung zirkular polarisierten Lichtes ausgeschaltet worden waren.

Die Größe der einzelnen Hauptspannungen inmitten eines Feldes kann nun mittels der Isoklinen und Isochromaten auf graphisch rechnerischem Wege punktweise bestimmt werden.

Weiterhin legt man zumeist Wert darauf, die Hauptspannungstrajektorien, auch Isostaten genannt, zu ermitteln, um die Hauptspannungsrichtungen allerorten anschaulich erkennbar zu machen (s. Abb. 5); denn die Hauptspannungen laufen tangential zu diesen Linien. Man findet die Hauptspannungstrajektorien in einfacher Weise auf graphischem Wege aus den Isoklinen.

Schließlich pflegt man noch aus den errechneten Hauptspannungswerten Vergleichsspannungen zu errechnen, z. B. nach der Gestaltänderungsenergiehypothese, um für die Materialbeanspruchungen resultierende Vergleichszahlen zu erhalten.

Soviel über Prinzip und Methodik der zweiachsigen Spannungsoptik, die natürlich im Rahmen des Vortrages nicht erschöpft werden kann. Nun zu den Dingen, die unter dem Gesichtswinkel πάντα ῥεῖ betrachtet werden können, und zwar zunächst im übertragenen Sinne als Analogie zu Strömungsvorgängen.

Hier drängt sich dem unbefangenen Beschauer eines spannungsoptischen Belastungsversuches [(Modellversuch, Abb. 6)] eine Analogie zu einem instationären Strömungsvorgang auf, wenn er das Hervorquellen und Weiterwandern der Isochromaten bei Lastzunahme erblickt. Selbstverständlich handelt es sich hier nicht um eine tatsächliche Strömung, sondern nur um die proportionale Auswirkung elastischer Dehnungen. Hierbei ist die „Ergiebigkeit" der Isochromatenquelle bzw. Quellfront der Belastung direkt proportional, d. h. das Erscheinen einer neuen Isochromate ist an stets gleiche Spannungszunahmen bzw. Dehnungszunahmen gebunden. Das Weiterwandern der Isochromaten von den Quellen aus erfolgt zumeist nach dem Gesetz des Auffüllvorganges für einen Behälter, dessen Druck mit zunehmender Füllung ansteigt; die ersten aus der Quelle austretenden Linien schreiten quer zu ihrer Erstreckungsrichtung weit ausgreifend voran, die nachfolgenden immer zögernder, weil der gegenseitige Linienabstand in-

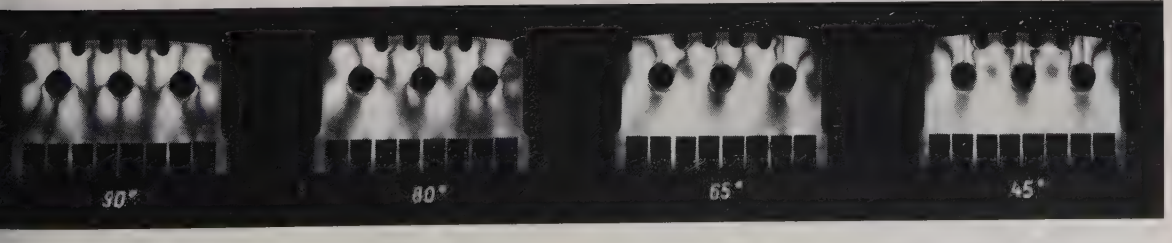


Abb. 4. Isoklinen am Plexiglasmodell eines Generatorläuferbleches für verschiedene Winkel (nach MPA)

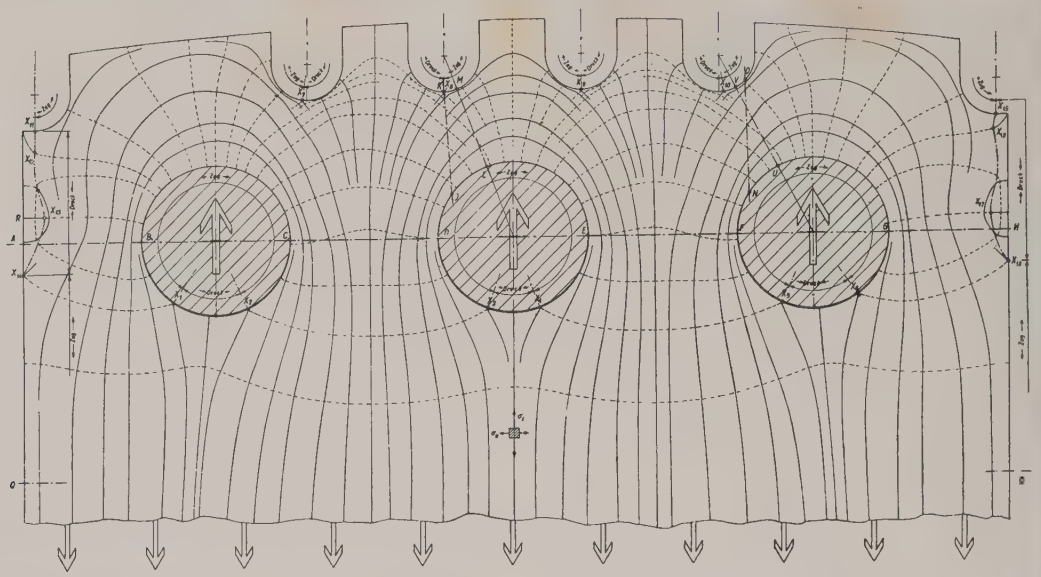


Abb. 5. Hauptspannungstrajektorien an einem Generatorläuferblech (nach MPA)

Abb. 6. Isochromaten an einem Balken bei Belastung durch eine Schneide (als Modellversuch vorgeführt)

direkt proportional zum Spannungsgesamtgefälle abnimmt. Diese Analogie ist zwar m. W. bisher noch nicht in der Literatur in dieser Form erwähnt worden, es kommt ihr jedoch bzw. ihrem weiteren Ausbau keine größere Bedeutung zu. Immerhin bedient sich ihrer in einfachster Form der Spannungsoptiker, wenn er vor der Aufgabe steht, schwierige Isochromatenbilder zu deuten, d. h. die Ordnungszahlen der Isochromaten zu ermitteln und Quellen und Senken als solche zu erkennen. Man pflegt hierfür schon beim Belastungsversuch in der spannungsoptischen Apparatur die Wanderungsrichtung der Isochromaten auf den Modellen oder auf einem Schirmbild durch Pfeile zu markieren. Frocht nennt dies die dynamische Methode der Deutung von Isochromatenbildern, weil dazu Laständerungen gehören.

Eine gesündere, einfachere und oft ang wandte Analogie ist statt dessen die, d statische Isochromatenbild — also bei ko stanter Last — als einen Höhenlinienpl aufzufassen und auch darzustellen, also Form eines Reliefs. Eine Quelle ist da ein Berggipfel, eine Senke, eine tatsächlic Senke. Diese Auffassung erklärt auch s fort die zu beobachtende Erscheinung, d die Form der Isochromaten ortsfest g bunden ist, d. h.: Erreicht bei steigend Last eine wandernde Isochromate den Pla einer von ihr verdrängten, so nimmt s auch deren Gestalt an. Soviel über d quasi-rheologischen Beziehungen der Is chromaten.

Dem Linientyp der Isoklinen ist keiner derartiger Charakter abzugewinnen. Die Linien sind nach Gestalt und Lage la unabhängig. Gestaltsänderungen d Linien würde auf starke Formänderung des Modells oder starke Lastverteilung änderungen hinweisen, z. B. an Berü rungsstellen mit Bolzen und dergleichen.

Hingegen erscheint es im Rahmen dies Vortrages angebracht, auf die bereits v verschiedenen Autoren eingehend unte suchte Beziehung der Hauptspannung trajektorien zu Potentialstromlinien hinz weisen. Sie sehen auf Abb. 7 links die sy metrischen, d. h. zirkulationsfreien Pote tialstromlinien um einen Kreiszylinder. D Abstand der Linien voneinander ist b kanntlich der Strömungsgeschwindigk indirekt proportional. Die höchste Str mungsgeschwindigkeit erreicht hier d

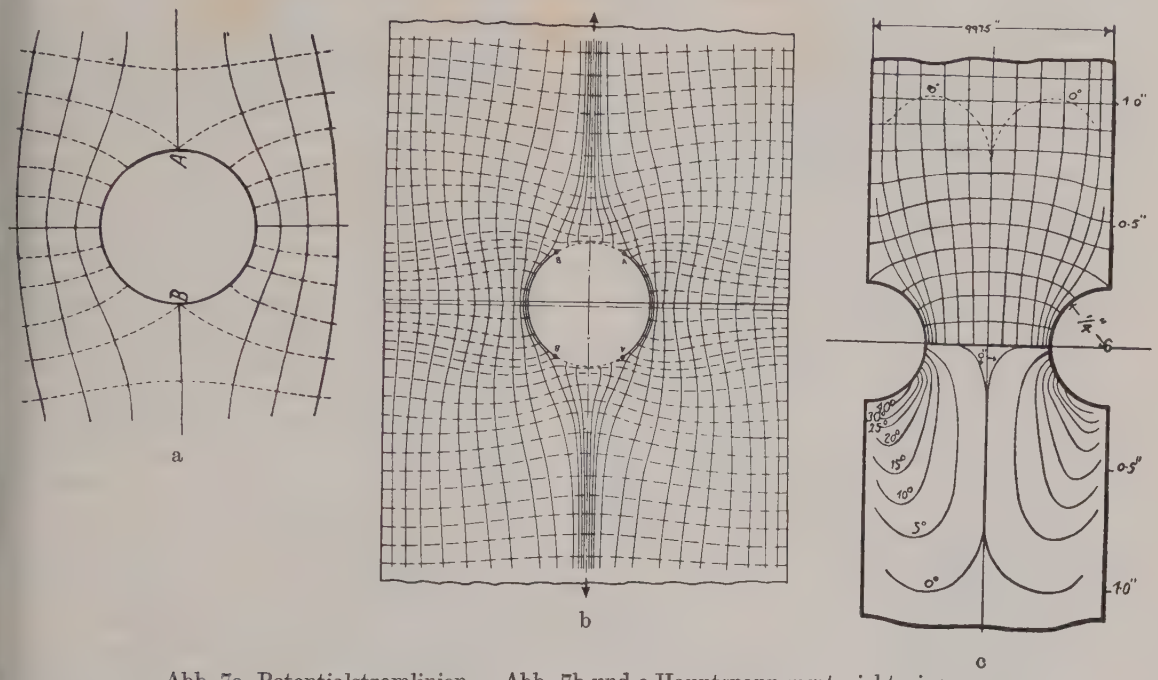


Abb. 7a. Potentialstromlinien, Abb. 7b und c Hauptspannungstrajektorien

loppelten Betrag der ungestörten Strömung. Nach Nemeny und Mesmer gibt es Fälle, in denen das Netz der Potentialströmung auch als Hauptliniennetz eines Spannungszustandes aufgefaßt werden darf; jedoch ist hierbei im allgemeinen der Zusammenhang zwischen Spannungsgrößen und Strömungsgrößen sehr verwickelt: Die Hauptspannungsdifferenz entspricht dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit multipliziert mit einer reellen Ortsfunktion, während die Hauptspannungssumme sich als Realteil eines komplexen Integrals ergibt. Die mittlere Abb. 7 zeigt vergleichsweise Hauptspannungstrajektorien in einer Zuglasche mit einem freien Loch. Man erkennt sofort, daß dieses Liniennetz nicht mit dem vorhin gezeigten übereinstimmt. Insbesondere gilt für Hauptspannungstrajektorien nicht allgemein das Abstandsgesetz, sondern nur dort, wo die zweite Hauptspannung Null ist; daher darf nur für die einem freien Rande benachbarte Hauptspannungstrajektorie das Abstandsgesetz angewendet werden, aber auch nur in bedingter Weise. Im übrigen beträgt die höchste Spannung am Lochrand bei der gezogenen gelochten Lasche unendlicher Breite vergleichsweise das Dreifache statt des Zweifachen, was jedoch hier aus dem Verlauf der randnächsten Linie nicht zu entnehmen ist, da außerdem singuläre Randstellen auftreten, die das Stromlinienbild nicht hat. Die rechte Abb. 7 bringt die Hauptspannungstrajektorien einer Zuglasche mit zwei seitlichen Halbkreiskerben. Infolge des geringen Querzuges entsprechen hier die Hauptspannungslinien besser dem Stromlinienbild. Es weist auch nicht jene singulären Stellen auf, deren das mittlere Bild vier am Lochumfang besaß. Die höchste Spannung beträgt auch hier bei relativ kleiner Kerbe das Dreifache, sie kann bei relativ größerer Kerbe auf das Zweifache und darunter gebracht werden; trotzdem sind auch dann die Hauptspannungstrajektorien nicht bis ins Letzte mit dem Potentialnetz übereinstimmend. Grundsätzlich soll es allerdings möglich sein, durch besondere Lastverteilungsmethoden ein Potentialnetz vollständig als Hauptspannungstrajektoriennetz zu verwenden.

Eine weitere und sogar strenge Analogie besteht aber zwischen Potentialstromlinien und Hauptschublinien. Abb. 8 zeigt Hauptschublinien für gleichmäßig verteilte Lasteinwirkung auf die Halbebene. Diese Linien verlaufen unter 45° zu den Hauptspannungstrajektorien.

Ein strenges Potentialnetz bilden ferner die sog. „Isopachen“ (Abb. 9), das sind Linien gleicher Hauptspannungssummen. Sie können auch als Linien gleicher Querdehnung aufgefaßt werden und sind auch durch Querdehnungsmessungen experimen-

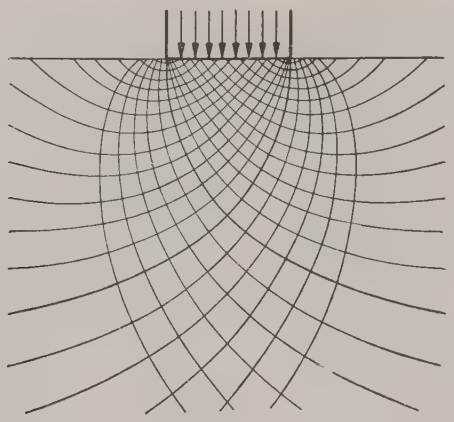


Abb. 8. Hauptschublinien an einem gedrückten Balken

auf normale Querdehnungszahl. Im Sonderfall soll eine ausgeprägte Fließgrenze vorhanden sein, die außerdem durch den optischen Effekt eindeutig erkennbar sein soll — ein z. Zt. noch in der Entwicklung befindliches Gebiet.

Sehr wichtig ist die Größe des optischen Effekts: Für Isochromaten wird hohe optische Wirksamkeit gefordert; denn es sollen möglichst viele Isochromaten in Spannungseinheit entstehen. Für Isokline hingegen ist geringe optische Wirsamkeit notwendig, damit das Isoklinenbild nicht durch Isochromaten gestört wird.

Vor allem soll die optische Wirkung der mechanischen Dehnung resp. Spannung

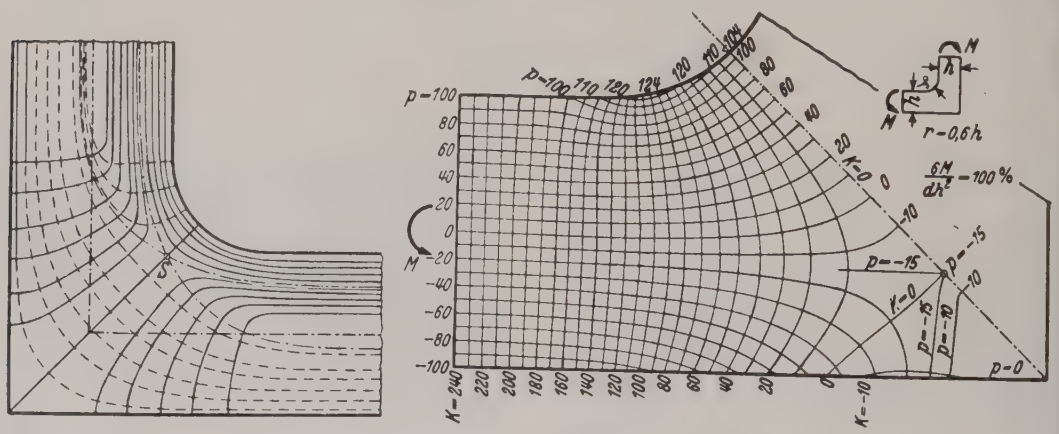


Abb. 9. Hauptspannungstrajektorien und Isopachen (nach Mesmer)

tell zu ermitteln. Das Strömungsbild der Isopachen bietet sich dem Beschauer aber nicht als ein solches, bei dem die Begrenzungen des Körpers selbst Stromlinien bzw. Kanalwände darstellen. Näher wollen wir uns damit nicht befassen.

Nun zu den tatsächlich rheologischen Problemen der spannungsoptischen Werkstoffe; zuvor auch eine kurze Übersicht. Spannungsoptische Werkstoffe sollen ein gutes Dutzend technischer Anforderungen erfüllen. Glücklicherweise genügt es, wenn ein Werkstoff nur einem Teil der Anforderungen entspricht und ein anderer einem anderen Teil.

Meist verlangt man einen großen und linearen Spannungs-Dehnungsbereich, hohe Festigkeit, hohen E-Modul — darauf komme ich noch zurück —.

Kleiner E-Modul ist nur im Sonderfall erwünscht, wenn die Wirkung geringer hydrostatischer Drücke wahrnehmbar gemacht werden soll. Ferner legt man Wert proportional sein, weil nur dann sofort aus der Isochromatenzahl die Spannung bestimmbar ist.

Weiterhin sollen E-Modul und optische Konstante geringe Temperaturabhängigkeit besitzen.

Für die Brauchbarkeit von ausschlaggebender Bedeutung sind die Relaxationseigenschaften der spannungsoptischen Werkstoffe, und zwar in mechanischer und optischer Beziehung.

Im Sonderfall der dreiachsigen Untersuchung verlangt man die Eignung der Werkstoffe zur Einspeicherung von Spannungen, eine Forderung, die nur durch besondere Relaxationseigenschaften bisher erfüllbar ist. Modelle mit eingespeicherten Spannungen können dann bekanntlich beliebig in Scheiben zerschnitten und normal zweiachsig untersucht werden.

Wesentlich bzw. unentbehrlich ist die leichte Bearbeitbarkeit der Werkstoffe. Sie dürfen nicht wie Glas splittern und nicht

gegen die Werkzeugdrücke und Temperaturerhöhungen bei der Bearbeitung allzu empfindlich sein, d. h. keine Eigenspannungen bekommen; werden doch gerade die optisch wirksamsten Werkstoffe schon durch geringste Unvorsichtigkeit, wie z. B. stumpfe Werkzeuge, geschädigt.

Ein erst in jüngster Zeit beherrschtes Problem ist die Beständigkeit der wirksamen Werkstoffe. Die höchst wirksamen verderben allerdings noch immer binnen weniger Stunden an der Luft infolge Wasserausdünstung; sie zeigen dann Randlinien, die eine genaue Auswertung erschweren.

Schließlich spielen die Fragen der preislich und qualitativ günstigen Beschaffbarkeit eine erhebliche Rolle, gleichmäßige mechanische, chemische und optische Eigenschaften, plane Oberfläche und völlige Freiheit von Eigenspannungen im Anlieferungszustand.

Auch soll die Möglichkeit bestehen, etwaige Eigenspannungen, z. B. als Folge der Bearbeitung, auf einfache Weise durch Erwärmung zu beseitigen.

Eine große Zahl von Werkstoffen ist namentlich in USA auf diese Eigenschaften hin planmäßig untersucht worden; viele wurden verworfen. Von den besten kann man heute sagen, daß sie die Vielzahl von Anforderungen in durchaus brauchbarer Weise erfüllen. Außerdem hat sich die spannungsoptische Technik darauf eingestellt, so daß manche Werkstoffe bereits als „ideal" bezeichnet wurden, was jedoch nur sinngemäß zu verstehen ist.

Eine Eigenschaft ist allen diesen Werkstoffen gemeinsam: Der vergleichsweise zu den Metallen sehr niedrig liegende Elastizitätsmodul; die Stoffe sind meist 50 bis 100 mal federungsweicher als Eisen bei Raumtemperatur.

Um nun trotzdem in einem Kunststoffmodell dieselbe Spannungsverteilung wie in der z. B. stählernen Hauptausführung zu bekommen, muß man das statische Ähnlichkeitsgesetz beachten; denn bei anderer Spannungsverteilung wäre ja der spannungsoptische Modellversuch zwecklos. Mit dem statischen Ähnlichkeitsgesetz wollen wir uns nicht näher befassen, dies ist keine rheologische Angelegenheit; aber der Zwang, das Gesetz beachten zu müssen, ist eine Folge der rheologisch bedingten Materialeigenschaften.

Strenge statische Ähnlichkeit wird erreicht bei gleicher spezifischer Formänderung, also gleicher Dehnung von Modell und Hauptausführung. Das bedeutet, daß die am Modell anzuwendenden Spannungen zu denen der Hauptausführung im Verhältnis der E-Moduln von Modell und Hauptausführung stehen müssen. Versuchstechnisch ist es angenehm, ein Modell somit nicht durch so große Kräfte belasten zu brauchen, als wenn der E-Modul höher läge.

Strenge statische Ähnlichkeit verlangt auch die Übereinstimmung der Poissonschen Konstanten. Auf diese Forderung kann jedoch bei einem ebenem Spannungszustand dann verzichtet werden, wenn der ebene elastische Körper einfach zusammenhängend ist, oder wenn bei mehrfachem Zusammenhang die Michelsche Bedingung erfüllt ist: Gleichgewicht der äußeren Kräfte an jeder Berandung. Meist ist der Einfluß der Querdehnungszahl sehr gering, Vorsicht ist in diesem Punkte bei räumlichen Problemen geboten, grundsätzlich und deshalb, weil bei der hier meist angewandten Warm-Einspeicherungstechnik mit Querdehnungszahlen bis zu 0,5 zu rechnen ist. Für die ebene Spannungsoptik hingegen gelten die Raumtemperatur-Querdehnungszahlen von 0,33 bis 0,36, die denen von Stahl gleichen.

Nach Möglichkeit pflegt man nun in der Spannungsoptik über den streng zulässigen Wert der Modellbeanspruchung für gleiche Dehnung von Modell und Hauptausführung hinauszugehen, um stärkere optische Wirkung zu erzielen, wodurch die Auswertgenauigkeit wesentlich steigt. Insbesondere war man bisher bei der räumlichen Spannungsoptik darauf angewiesen, erheblich größere Formänderungen anzuwenden, da sonst überhaupt kein einfach auszählbarer Isochromateneffekt übrig bliebe. Man spricht dann von erweiterter statischer Ähnlichkeit. Über die Zulässigkeit solchen Vorgehens muß man sich in jedem einzelnen Falle Klarheit verschaffen; denn es darf keine Änderung des Spannungszustandes dabei eintreten. Deshalb sind nach Ludwig Föppl bei Berührungsproblemen besondere Regeln betreffs der Spiele und Radien einzuhalten. In einiger Entfernung von der Berührungsstelle kommt es schon nicht mehr darauf an, gemäß dem St. Venantschen Prinzip.

Nun zu den einzelnen Werkstoffen selbst (Abb.10): Glas war der älteste spannungsoptische Werkstoff, hat den höchsten E-Modul, geringes Kriechen, gute Proportionalität der Dehnung zur Spannung, sehr geringe ausnutzbare optische Wirksamkeit.

Abb. 10. Stoffbeiwerte der wichtigsten Modellwerkstoffe für die ebene Spannungsoptik

	Elastizitätsmodul E [kg/cm²]	Grenzspannung σG [kg/cm²]	Isochromatenordnung pro Spannung u. Modelldicke I/S $\left[\frac{\text{Ordn.}}{\text{kg/cm}^2 \cdot \text{cm}}\right]$	Isochromatenordnung pro Dehnung und Modelldicke E/S $\left[\frac{\text{Ordnung}}{\text{cm}}\right]$	Höchste erreichbare Ordnung pro Modelldicke $\left(\frac{\delta}{d}\right)_{max}$ $\left[\frac{\text{Ordnung}}{\text{cm}}\right]$
Glas	700000	300	0,0025—0,005	1800—3500	0,75—1,5
Plexiglas	27000	200	0,004	100	0,8
Zelluloid	17000—25000	100—150	0,0035—0,035	100—700	0,5—5
Zellon	17000	130	0,035	600	4
Phenolkunstharze					
ungehärtet	20000	80	0,13	2600	10
gehärtet	37000	400	0,08	3000	30
Gummi	5	—	3,5	1,7	—

Seiner schwierigen Bearbeitbarkeit wegen wird das Glas nicht mehr benutzt, obwohl es für Isoklinen wegen der geringen optischen Wirkung geeignet ist.

Seine Nachfolge für Isoklinen hat seit langem das Plexiglas, ein Kunstharz auf Akrylsäure-Basis, angetreten, das man ohne Übertreibung als idealen Werkstoff für diesen Zweck bezeichnen darf, obgleich es einen 26 mal kleineren E-Modul und auch mehr Kriechen als Glas zeigt. Zahlen und Kurven über das Kriechen des Plexiglases interessieren wenig. Eigene Anwendung des Plexiglases bestätigte ebenfalls die guten Eigenschaften. Da im übrigen die Gestalt der Isoklinen nicht von der Größe der Spannung abhängt, so lange nicht Veränderungen der Spannungsverteilung eintreten, spielt auch die strenge Proportionalität des optischen Effektes zur Spannung bzw. Dehnung hier eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu Werkstoffen für Isochromatendarstellung.

Zelluloid, eine Mischung aus Nitrozellulose und Kampfer, war von den optisch stark wirksamen Kunststoffen der erste, der in der Spannungsoptik verwendet wurde. Seine elastischen Eigenschaften sind jedoch nicht ganz befriedigend. Um das Dehnungsverhalten und die optische Wirkung haben sich mehrere Forscher in den zwanziger und dreißiger Jahren eingehend bemüht. Diese Arbeiten haben heute nur noch historisches Interesse. Vielleicht findet aber Zelluloid wieder einmal Anwendung für elasto-plastische Versuche, da es eine ausgesprochene Fließgrenze besitzt. Für die mechanische Nachwirkung gilt näherungsweise ein Exponentialgesetz $\xi = c \cdot \sqrt[3]{t,*)}$ wobei c lastabhängig ist. Als Größenordnung für die Nachwirkung wird genannt: 12% mechanisches Kriechen bei 30 Minuten Belastung mit 1 kg/mm². Da optische Kriechen betrug nur 4% bei diese Bedingungen. Ablagerung desselben Mo dells um Monate soll diese Kriechwerte au die Hälfte vermindert haben. Die optisch Wirkung gehorcht einer Beziehung $m = a \cdot \sigma + b \cdot \varepsilon$. Man ist der Ansicht, da im Zelluloid der Kampfer optisch negati ist und einen wesentlichen Einfluß auf di optische Konstante hat.

*) nach Filon und Jessop

Haltbarkeit und Freiheit von Rand effekten soll bei abgelagertem Material er zielbar sein. Daß mechanische und optisch Nachwirkungen sich nach längerer Zeit ver lieren, wird von manchen Forschern be stätigt, von anderen bestritten.

Cellon ist ebenfalls für spannungsopti sche Modelle und offenbar mit Erfolg be nutzt worden; es sei unbegrenzt haltbar.

Aber diese Materialien besitzen ein fünf- bis sechsfach geringere optisch Wirksamkeit als die Phenol-Formaldehyd harze und Glyzerin-Phthalsäure-Harze; mi ihnen lassen sich bis zu 35 Isochromate erzielen. Außerdem sind die elastische Eigenschaften und das Relaxationsver halten günstiger. Bis vor zwei Jahren be herrschten diese Harze die gesamte Span nungsoptik; auch heute sind sie in ihre optischen Leistung noch unübertroffen.

In Deutschland gebrauchte man haupt sächlich Dekorit, auch Trolon, in USA Phenolite, Bakelite, Marblette, Catalin un besonders die Glyzerin-Phthalsäure-Harze Bakelite BT-61-893 und C 39. Es sind sämtlich härtbare Harze. Ihr einzige Nachteil ist ihre geringe Haltbarkeit, d. h ihre Neigung zu Randeffekten. Der Ein fluß ihres z. T. erheblichen Kriechens is leicht zu eliminieren. Entscheidende Ver besserungen im Punkte der Haltbarkei brachte letzthin das deutsche nicht härt bare Styrene-Harz VP 1527 für die ebene

Spannungsoptik und das härtbare amerikanische Material auf Styrene-Basis, Fosterite, für die dreiachsige Methode nach dem Einspeicherungsverfahren. Die optische Leistung dieser beiden Styrene-Harze ist geringer als die der Phenol-Harze.

Der einfachsten Vorstellung nach bestehen die teilgehärteten und auch die voll ausgehärteten Kunstharze aus zwei Bestandteilen: (Abb. 11) einem hochpolymerisierten voll elastischen Netzwerk und einem niedrig polymerisierten plastischen bzw. plastizierbaren Anteil, der die Nachwirkung bestimmt.

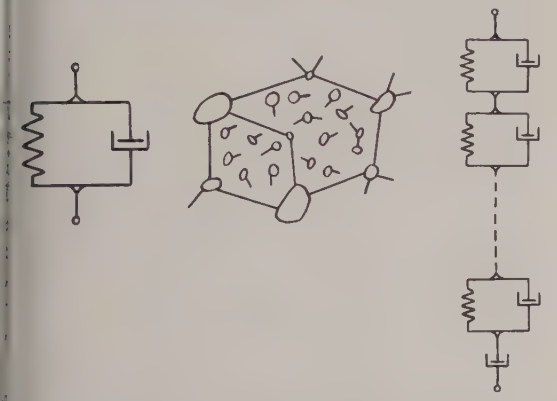


Abb. 11. Relaxationsmodell und Aufbauschema härtbarer Kunststoffe (nach Hentenyi)

Schwach gehärtetes Harz hat somit ein schwaches Netzwerk aus wenigen stark vernetzten Molekülen, besitzt also niedrigen E-Modul und starke Nachwirkung bei Raumtemperatur. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Viskosität des plastischen Teiles ab, die Nachwirkung sinkt. Bei etwa 110° C ist sie völlig verschwunden, so daß das Material sofort allen Laständerungen in seiner Dehnung restlos folgt. Abb. 12. Wird daher das Material bei dieser Temperatur gedehnt und anschließend bei konstanter Dehnung bzw. Spannung abgekühlt, so frieren diese Dehnungen gewissermaßen ein: der plastische Teil, der wieder erstarrt, läßt die Dehnungen nicht bzw. teilweise nicht oder nur sehr langsam wieder verschwinden. Der plastische Teil gerät selbst dabei unter Druckspannung, wenn der elastische Teil unter Zugspannung steht.

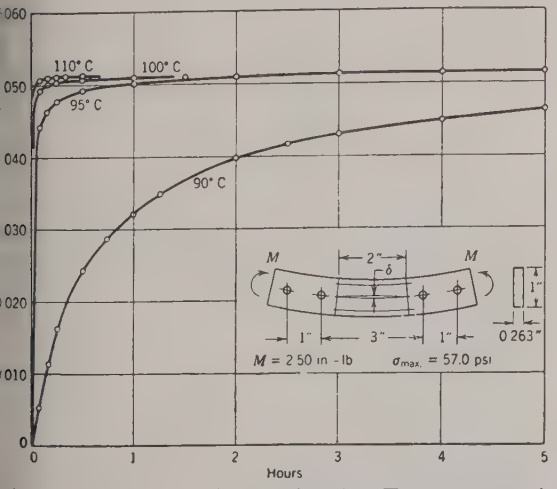


Abb. 12. Dehnung bei bestimmten Temperaturen in Abhängigkeit von der Belastungszeit für Bakelite (nach Hetenyi)

Diese Erscheinungen gibt das auf Abb. 11 links ersichtliche, einfache Relaxationsmodell nach Voigt, das aus einer Feder mit parallelgeschalteter Dämpfung besteht, nur in unvollständiger Weise wieder. Schon das Verhalten des Werkstoffes bei Raumtemperatur läßt sich nur durch ein kompliziertes Schema darstellen, wie es rechts angedeutet ist. Bei Raumtemperatur zeigt nämlich der Werkstoff unter kurzzeitiger Belastung fast ideal elastische Federung. Zur Darstellung dieser Eigenschaft muß mindestens noch eine ungedämpfte bzw. wenig gedämpfte Feder zu dem ersten stark gedämpften System in Reihe geschaltet werden. Eine solche Anordnung gibt auch das Werkstoffverhalten bei Temperaturänderung besser wieder, das Material wird bei Temperatursteigerung insgesamt um Größenordnungen federungsweicher, sein E-Modul sinkt ab — beispielsweise für 110° bei Phenolharzen bis auf 1/600 des Ausgangswertes. Die Vernetzung geht also mit steigender Temperatur zurück, wenigstens für einen Teil des Werkstoffes, der dann auch in den flüssigen Zustand übergeht (Frocht). Diesen Verhältnissen wird allerdings erst ein Schema mit sehr zahlreichen hintereinander geschalteten Voigtschen Relaxationselementen ganz gerecht.

Schließlich haben diese teilgehärteten Kunststoffe die Eigenschaft, in ihren Polymerisationsgrad von selbst weiterzuschreiten, langsam bei Zimmertemperatur, rasch bei hohen Temperaturen. Volle Aushärtung wird durch 12-stündige Härtung bei 115° C erzielt.

Da auch im vollgehärteten Material noch Nachwirkung vorhanden ist, wird angenommen, daß ein gewisser Restteil plastischen Materials in ihm vorhanden ist. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß Thurner diese Zweikomponententheorie als einzige Erklärungsbasis für Visko-

elastizität anficht. Nicht härtbare Harze, z. B. thermoplastische Stoffe wie Cellulosenitrat, besitzen teilweise dieselben Eigenschaften, allerdings soll ihre Eignung zum Einfrieren der Spannungen schlechter sein. Letzteres treffe auch für quervernetzte Polymere zu, nach einer Feststellung von Mindlin.

Träger des optischen Effektes ist bei diesen Harzen nach üblicher Auffassung hauptsächlich der elastische Teil. Darauf komme ich noch zurück.

Befassen wir uns nun eingehender mit dem Verhalten der härtbaren Kunststoffe bei Raumtemperatur. Die praktische Auswirkung des Kriechens bei stufenweiser Belastung zeigt die Abb. 13. Je nach der

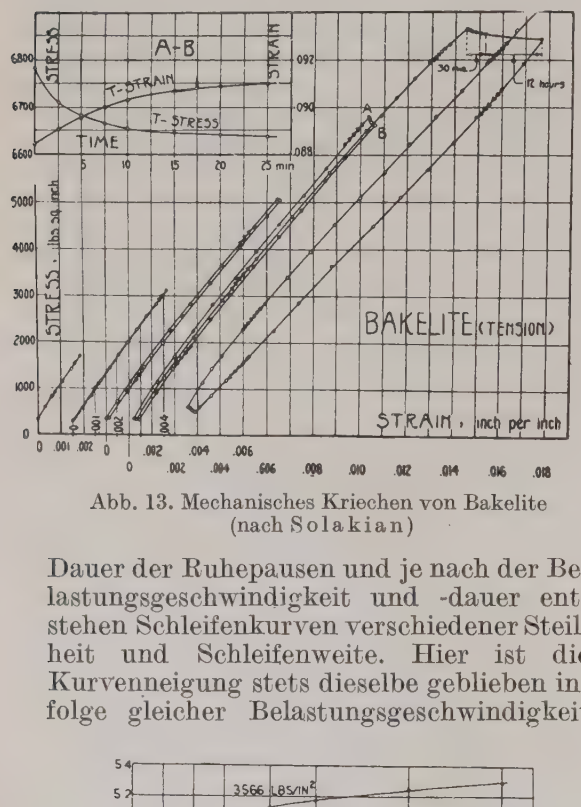
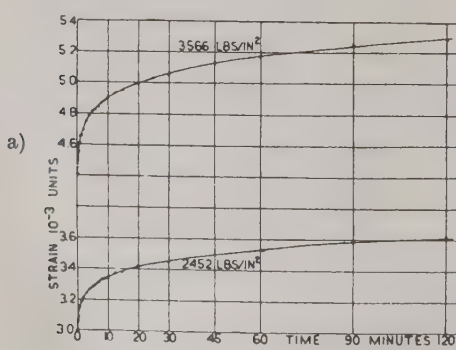


Abb. 13. Mechanisches Kriechen von Bakelite (nach Solakian)

Dauer der Ruhepausen und je nach der Belastungsgeschwindigkeit und -dauer entstehen Schleifenkurven verschiedener Steilheit und Schleifenweite. Hier ist die Kurvenneigung stets dieselbe geblieben infolge gleicher Belastungsgeschwindigkeit und infolge unveränderter Federungseigenschaft des elastischen Netzes. Der differentielle E-Modul ist also unverändert.

Die folgende Abb. 14 bringt Dehnungskurven für konstante Spannung in Abhängigkeit von der Belastungszeit. Jede Kurve ist hier mit völlig ausgeruhtem Material begonnen worden, so daß zum Zeitpunkte Null keine bleibende Dehnung vorhanden war. Man erkennt hier die rasche Abnahme der Kriechgeschwindigkeit bei langer Belastungszeit. Es gilt dafür etwa die dritte Wurzel, nicht das logarithmische Gesetz. Außerdem kann man schon ungefähr ersehen, daß das Kriechen proportional zur Spannung erfogt. Die Kurven sind zueinander affin. Deutlicher wird dies aus der Geraden des Diagramms Abb. 14 ersichtlich. Sie kennzeichnet die Spannung in Abhängigkeit von der Dehnung nach 1 Minuten Belastung. Entsprechende Gerade bringt die folgende Abb. 15.

Es sind Spannungsdehnungskurven mit dem Belastungszeitpunkt als Kurvenparameter, und zwar für ungehärtetes, 6 Stunden gehärtetes und 12 Stunden gehärtetes Phenolharz der Marke Dekorit. Dabei sind auch die einzelnen Kurvenpunkte aus Dehnungs-Kurven über der Zeit entnommen für gleiche Zeitwerte. Jeder Punkt der so gewonnenen Spannungsdehnungskurven gibt damit die gesamte Dehnung an, die ausgeruhtes Material z. B. bei einer bis zu 10. Minute währenden Belastung erreicht und zwar mit Belastungen wählbarer Größe. Diese Kurven sind umso gerader, je



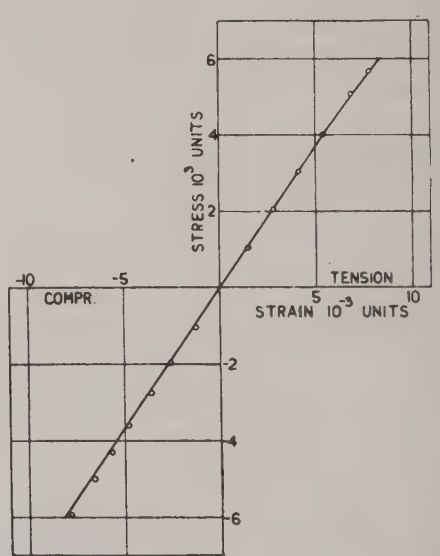


Abb. 14 a. Dehnung in Abhängigkeit von der Zeit der Bakelite
Abb. 14 b. Spannung in Abhängigkeit von der Dehnung für Bakelite (nach Filon)

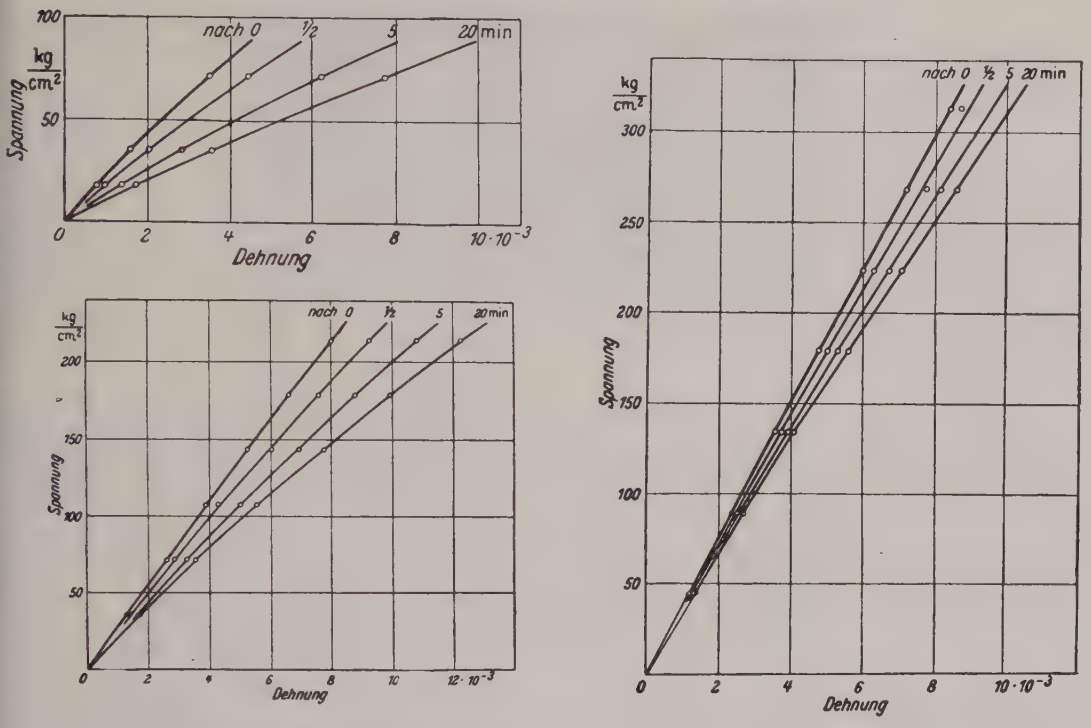


Abb. 15. Spannung in Abhängigkeit von der Dehnung nach bestimmten Belastungszeiten für Dekorit (nach Föppl-Mönch)

höher das Material gehärtet ist. Auch sind die Kurven umso steiler und in ihren Neigungen umso weniger voneinander verschieden, je härter das Material ist. Nach Föppl bezeichnet man die Neigung dieser Kurven einfach als E-Modul des Materials für die betreffenden Zeitpunkte, weil es mit so definierten E-Modul-Werten bequem möglich ist, Spannung und Dehnung in einem belasteten Modell einander zuzuordnen. Exakter ist für diesen E-Modul-Begriff die Bezeichnung „totaler" E-Modul, im Gegensatz zum „differentiellen" E-Modul, den man als Maß der Federungshärte für rasch wechselnde Belastungen erhält. Der totale Elastizitätsmodul ist die Neigung des Ursprungsstrahles, den man nach einem Punkte der Spannungsdehnungskurve zieht. Der differentielle E-Modul ist die jeweilige Neigung der Spannungsdehnungskurve. Wir haben also hier den Fall, daß trotz konstanten differentiellen E-Moduls der totale E-Modul sich mit der Belastungszeit beträchtlich ändert. Härtung steigert den differentiellen und totalen E-Modul, Kriechen erniedrigt den totalen.

Da also beim Kriechen die gezeigten Kurven gerade bleiben, wirkt es sich nur so aus, als ob überall das Modellmaterial weicher wird, nicht etwa nur die hochbeanspruchten Stellen. Die Spannungsverteilung bleibt deshalb im gesamten Modell dieselbe. Somit beeinträchtigt das Kriechen trotz seiner hohen Werte nicht die Genauigkeit und Übertragbarkeit der Isochromatenbildauswertung, allerdings ist auf die mit der Belastungszeit veränderlichen Zahlenwerte des E-Moduls zu achten, wenn außer der Spannungsverteilung die Spannungswerte selbst ermittelt werden sollen.

Ohne Übertreibung ist zu behaupten, daß die erstaunliche Genauigkeit spannungsoptischer Untersuchungsergebnisse vor allem auf dieser Proportionalität des Kriechens mit der Spannung beruht. Es ist ja keineswegs selbstverständlich, daß in einem belasteten Modell die Gesamtdehnungen auch dann noch proportional zur Spannung sind, wenn ein Teil dieser Gesamtdehnung eine bleibende Dehnung ist, die bei plötzlicher Entlastung zurückbleibt und erst nach Tagen oder überhaupt nicht gänzlich verschwindet. Weiterhin kommt die Tatsache zu Hilfe, daß die Kriechgeschwindigkeit mit der Belastungsdauer abnimmt, wenn auch hier vielfach ungünstigere Werte als nach der Maxwellschen Formel festgestellt wurden.

Frocht empfiehlt daher, mit den Isochromaten-Aufnahmen mindestens $^1/_2$ bis 2 Stunden zu warten, vom Belastungsbeginn an gerechnet. Vor dieser Erkenntnis wurde geraten, die Aufnahmen gleich in den ersten Minuten der Belastung vorzunehmen; man befand sich dabei in dem unsicheren Gebiet sehr rascher E-Modul-Änderungen. Im übrigen ist es praktisch sowieso kaum durchführbar, alle Justierungen des Modelles, der Belastungseinrichtung und des Photogerätes in kürzerer Zeit als 20 Min. zu erledigen.

All das über die Harmlosigkeit des mechanischen Kriechens Gesagte trifft aber nur dann zu, wenn auch der Zusammenhang zwischen optischem Effekt und Dehnung bzw. Spannung stets, also auch beim Kriechen, linear bleibt. Dies ist glücklicherweise hinreichend der Fall für diese Kunstharze. Zunächst ein Bild (Abb. 16) von Frocht, das für Bakelit BT-61-893 bei kurzzeitiger Belastung erkennen läßt, wie gut linear bis zu 14 Ordnungen bzw. bis zu 400 kg/cm² Spannung die Dehnung und optische Wirkung sich verhalten. Bei Überlastung biegen beide Kurven ab, die der Dehnung etwas stärker. Überdehnungen sind hiernach noch optisch zu einem guten Teil erkennbar.

Nun ein Bild (Abb. 17) von Frocht über das optische Kriechen eines Zugstabes; das erste Bild nach 15 Min. Belastungszeit, das zweite nach 14 Stunden aufgenommen. Die Streifenzahl stieg lediglich von 12,5 auf 13 im Schaft, während sie an den Hohlkehlen sogar gänzlich unverändert auf 16 blieb. Diese Konstanz in den Hohlkehlen sei auf den kompensierenden Einfluß des Randeffektes (time-edge effect) zurückzuführen.

Frocht kommt auf Grund dieses und ähnlich guter Ergebnisse zu der Auffassung, daß für die von ihm verwendeten Kunstharze das Kriechproblem bei Raumtemperatur nur theoretische statt praktischer Bedeutung für die Spannungsoptik habe; denn die Versuche beweisen hinlänglich, daß spannungsoptisch bestimmte Spannungsverteilungen mit den theoretischen weitgehend übereinstimmen.

Man findet wenig verläßliche Angaben über den Zusammenhang zwischen optischem und mechanischem Kriechen. Aus Abb. 18 sehen Sie Kurven für Phenolite, oben das optische, unten das mechanische Kriechen über der Zeit. Den Kurvenneigungen nach beträgt der Exponent für das mechanische Kriechen 0,3, für das optische etwa 0,23. Das optische Kriechen bleibt gegenüber dem mechanischen, ähnlich wie es früher schon für Celluloid festgestellt worden war, um fast zwei Drittel zurück. Für das optische Kriechen der Phenolharze wird ebenfalls eine Funktion $m = a \cdot \sigma + b \cdot \varepsilon$ angegeben. Solange nun das mechanische Kriechen ε proportional zur Spannung σ bleibt, ist nach dieser Formel auch das optische Kriechen m noch proportional zur Spannung, selbst wenn es hinter dem mechanischen Kriechen wertmäßig zurückbleibt. Somit führt das optische Kriechen hier auch nicht zu Auswertfehlern hinsichtlich der Spannungsverteilung; denn so starkes Kriechen, daß sich die Spannungsverteilung ändert, tritt

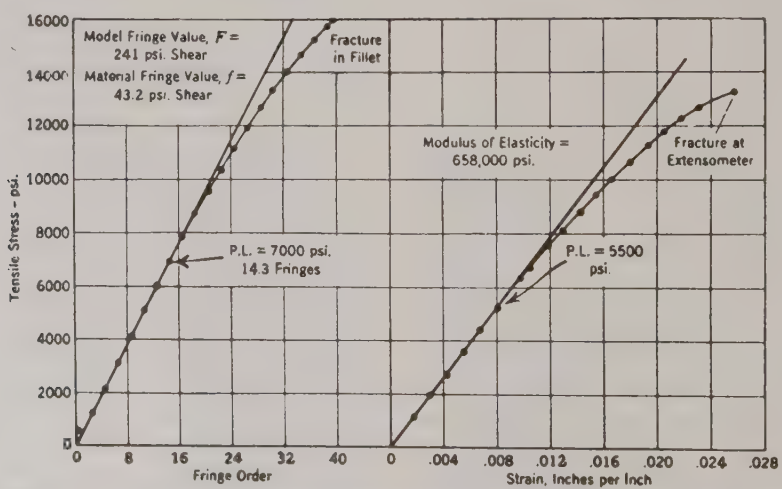


Abb. 16. Spannung in Abhängigkeit vom optischen Effekt (Isochromatenzahl) und von der Dehnung für Bakelite (nach Frocht)

nach 15 Minuten

nach 14 Stunden

Abb. 17. Optisches Kriechen von Bakelite (nach Frocht)

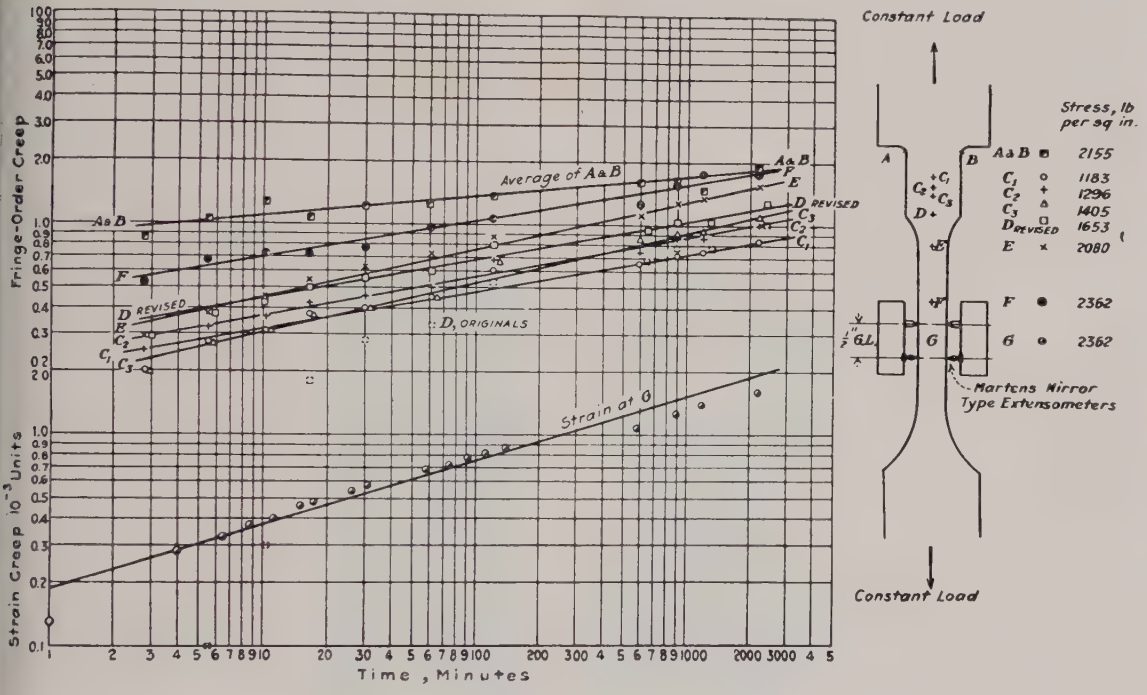


Abb. 18. Mechanisches und optisches Kriechen von Phenolite (nach Edmonds und Mc Minn)

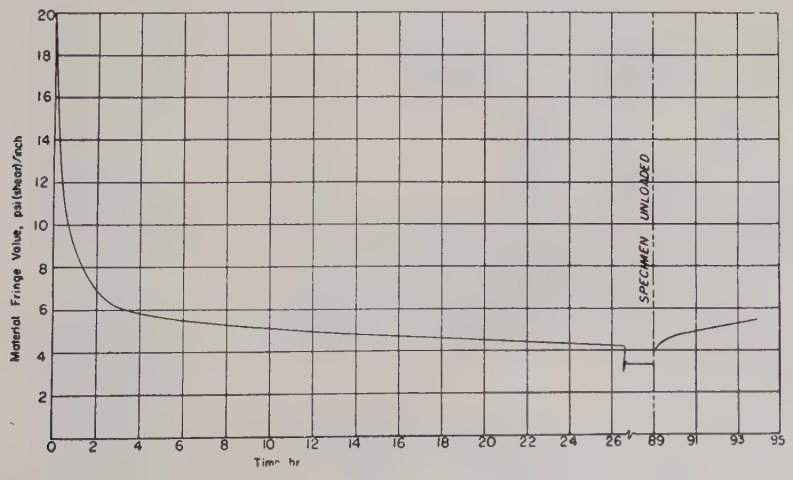


Abb. 19. Optisches Kriechen von Catalin (nach Durelli und Lake)

bei diesen Harzen in gehärtetem Zustand kaum ein. Kenntnis der für die Auswertung gültigen optischen Konstante erhält man am einfachsten bei „selbst eichenden" Modellen, das sind Modelle, mit Querschnitten bekannter Spannungssummen. Für nicht selbst eichende Modelle muß außer dem Modell ein Eichstab aus demselben Material hergestellt und geeicht werden.

Starkes Kriechen zeigt (Abb. 19) das amerikanische Phenolharz Catalin. Es war deshalb bisher wenig beliebt, bis man in USA 1949 damit eine besondere Entdeckung machte, die an und für sich nicht auf diesen Werkstoff beschränkt ist. Durelli und Lake fanden, daß auch Catalin unter konstanter Dauerlast proportional zur Spannung kriecht, so daß trotz beträchtlicher Zunahme der Isochromaten (Abb. 20) ihre Verteilung ungeändert bleibt. Die nächste Abb. 21 zeigt die genaue Auswertung der Isochromatenordnungen i Äquatorialschnitt der gedrückten Scheib Alle Kurven sind affin. Entlastet man nu plötzlich das Modell gänzlich, so verbleib in ihm Restspannungen, deren Verteilu auch wieder streng affin zu den vorigen is allerdings ist ihre Größe vergleichswei auf etwa die Hälfte zurückgegange (Abb. 20). Man erkennt, daß das rech untere Bild für die entlastete Scheibe de Bilde links oben sehr ähnlich ist, das u mittelbar nach Aufbringung der Last ph tographiert ist.

Daß die Restspannungsisochromaten di selbe Gestalt haben wie die primär erzeu ten, war gewiß schon manchem, auch un aufgefallen; doch war daraus bisher no nicht die Konsequenz gezogen worden, di sen Effekt zur Spannungseinspeicheru für die dreidimensionale Spannungsopt auszunützen. Es erwies sich jetzt als mö lich, auch Modelle mit so, d. h. auf kalte

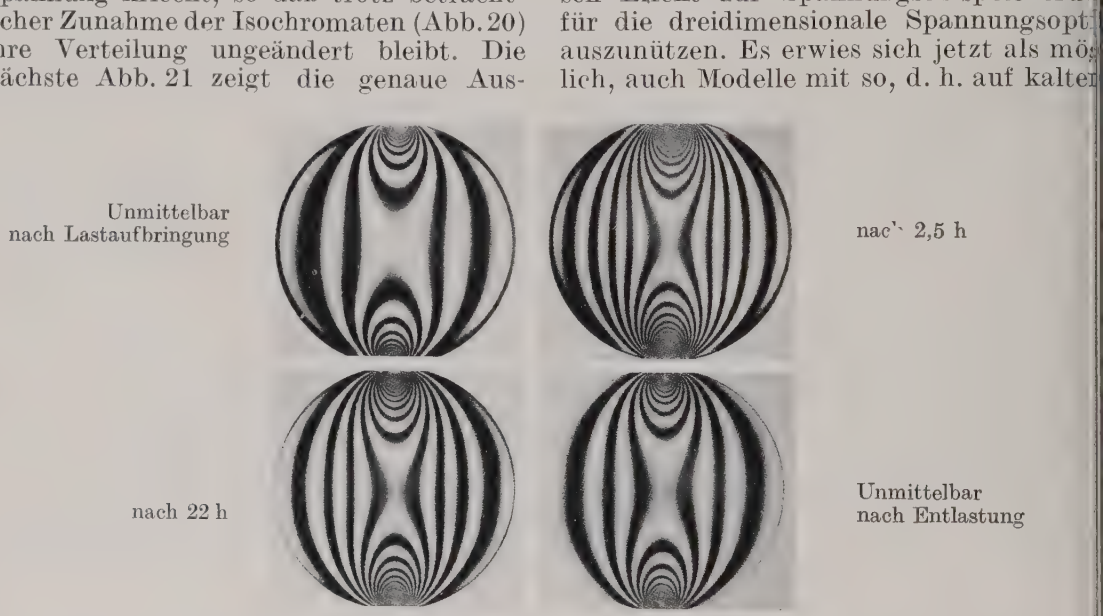


Abb. 20. Isochromaten an einer gedrückten Catalinscheibe in Abhängigkeit von der Belastungszeit (nach Durelli und Lake)

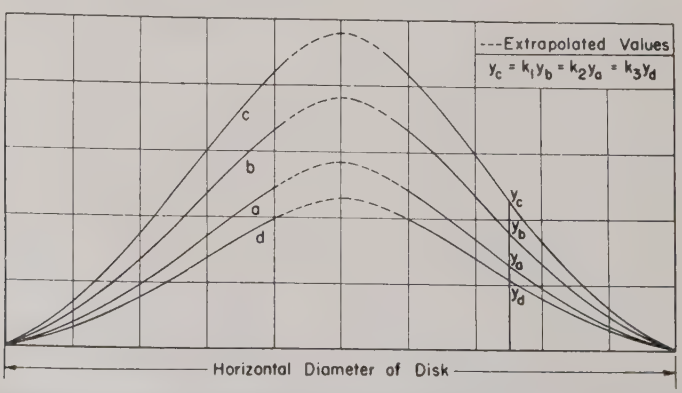


Abb. 21. Isochromatenverteilung im gedrückten Catalin-Modell gem. Abb. 20 (nach Durelli und Lake)

Wege eingespeicherten Spannungsfeldern, nachträglich in beliebige Stücke und Scheiben zu zerschneiden, ohne daß die Spannung dabei verschwindet, wenigstens nicht innerhalb einer angemessenen Versuchszeit von mehreren Stunden, die man zur anschließenden zweiachsigen Untersuchung benötigt. Aus Abb. 19 ist zu erkennen, daß der kalt belastete Werkstoff sich nach plötzlicher Entlastung wieder erholt. Somit muß auf den Versuchszeitpunkt geachtet werden. Die eingespeicherten Dehnungen bzw. Spannungen gehen hier rascher zurück als beim warmen Einspeicherungsverfahren.

Die Erklärung des Einspeicherungseffektes nach der Zwei-Phasen-Theorie war bereits erwähnt worden; es gibt offenbar zum mindesten für die Bedürfnisse der Spannungsoptik keine untere Grenze der Verschneidbarkeit, bei der etwa die Fesselung der Spannungen des elastischen Teiles durch den viskosen Teil versagt. Die kleinsten makroskopischen Stoffpartikel befinden sich also noch im statischen Gleichgewicht, es herrscht z. B. Druck im plastischen Teil und Zug im elastischen Teil. Der Amerikaner Turner weist in Ablehnung an Filon allgemein darauf hin, daß diese „innere Spannung" eine unmeßbare Größe, eine mathematische Abstraktion ohne physikalische Bedeutung sei. Vergleichsweise sind innere Spannungen in Metallen echte Spannungen im physikalischen Sinne, die man durch Entfernung der Nachbarschichten auslösen und auch messen kann. Hingegen ist bei diesen Kunststoffen nicht der Querschnittsanteil angebbar, der z. B. gezogen und gedrückt ist. Man möchte jedoch mit Frocht der Ansicht zuneigen, daß es sich auch hier, wenn schon nicht um definierte innere Spannungen, so doch immerhin um echte physikalische Kräfte bzw. Spannungen handelt auf Grund der auch hier eindeutigen meßbaren integralen Wirkungen, die von den Spannungen ausgehen, erstens durch den spannungsoptischen Effekt des optisch wirksamen Teiles, zweitens durch die mechanischen Rückdehnungen bzw. Kräfte bei Verhinderung der Rückdehnung, wenn man die inneren Spannungen durch Wärme auslöst. Im übrigen lassen sich die eingespeicherten Spannungen sogar mit Spannungen überlagern, die durch äußere Kräfte aufgebracht werden, wovon in der Spannungsoptik gelegentlich zur Erzielung zusammengesetzter Spannungszustände Gebrauch gemacht wird. Somit kann man auch mittels zusätzlicher äußerer Kräfte die inneren Spannungen des elastischen Teiles zum Verschwinden bringen, während der plastische Teil dabei zusätzlich belastet wird, ohne daß dies optisch sichtbar ist.

Man kennt im übrigen auch bei diesen spannungsoptischen Werkstoffen innere Spannungen makroskopischer Art, wie bei den Metallen: die Werkstoffe bekommen bekanntlich an der Luft Randspannungen, die das Modell z. B. im Inneren unter Zugspannungen setzen. Zerschneidet man solch ein Modell, so wird jetzt das Gleichgewicht zwischen dem gedrückten Randstück und dem gezogenen inneren Material verändert. Man beobachtet nach Frocht an solchen herausgeschnittenen Scheiben aus Bakelit tatsächlich eine allmähliche Abnahme der

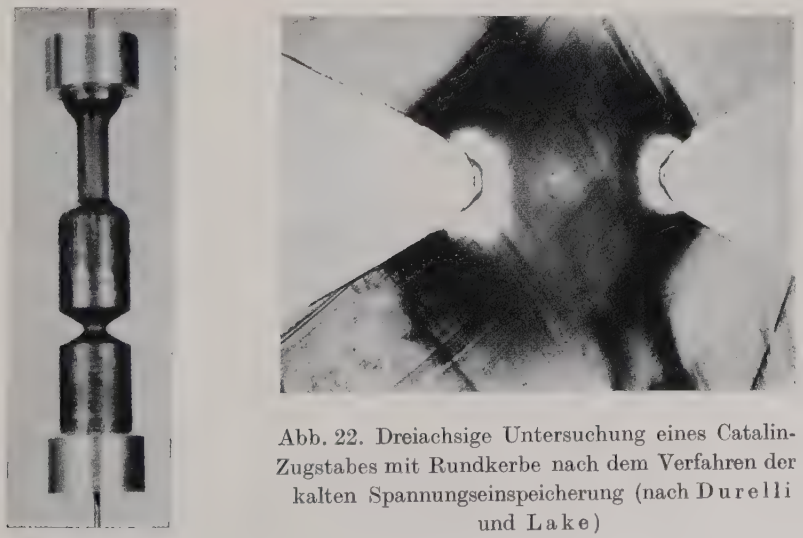


Abb. 22. Dreiachsige Untersuchung eines Catalin-Zugstabes mit Rundkerbe nach dem Verfahren der kalten Spannungseinspeicherung (nach Durelli und Lake)

Randspannungen binnen Tagen und Wochen. Diese Erscheinungen sind jedoch nicht bis ins Letzte geklärt, und man ist froh, daß es letzthin Werkstoffe gibt, die (fast) keine Randspannungen mehr bekommen.

Nun Bilder von der Anwendung des kaltenEinspeicherungsverfahrens (Abb.22)! Hier wurde ein Rundstab mit Rundkerbe reiner Zugbelastung unterworfen und dann eine Scheibe diametral längs von 6 mm Dicke herausgeschnitten. Sie sehen rechts die Isochromaten im engsten Querschnitt der querdurchleuchteten Scheibe. Die folgende Abb. 23 zeigt als ausgezogene Kurve die aus den Isochromaten errechneten Hauptspannungen. Die eingetragenen Punkte sind Rechenwerte nach Neuber für die theoretische Spannung. Die Übereinstimmung ist fast zu gut angesichts des nicht viel Linien enthaltenden Isochromatenbildes. Um auch die Spannungen in Umfangsrichtung des kreisförmigen Kerbenquerschnittes zu erhalten, wurden aus einem zweiten derartigen Stab Scheibchen normal zur Stabachse herausgeschnitten und untersucht.

Die folgende Abb. 24 bringt vergleichsweise für denselben Fall warmeingespeicherte Isochromaten. Das Bild ist wesentlich detailreicher. Es ist kennzeichnend für das warme Verfahren, daß so gut wie kein Verlust von Isochromaten, d.h. keine merkliche Rückfederung auftritt während des „Einfrierens" der Spannungen durch Abkühlung bis auf Raumtemperatur. Beim kalten Verfahren gingen 50 % verloren.

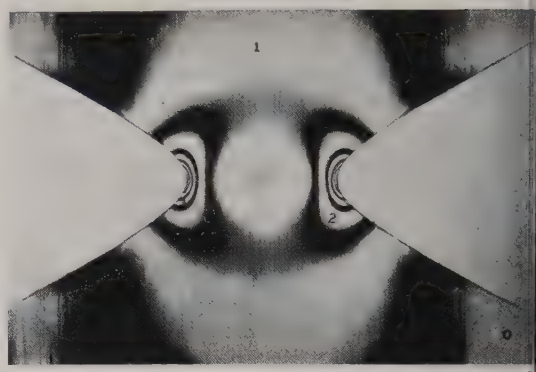


Abb. 24. Warmeingespeicherte Spannung im Kerbsta aus Fosterite (nach Frocht)

Überzeugend geht diese Verlustlosigke des warmen Verfahrens auch aus d nächsten Abb. (25) hervor. Man sieht hi ein Biegestabmodell aus Fosterite mit ei gefrorenen Spannungen, oben vor de Einsägen, in der Mitte mit zwei Einschnitte und unten mit vier Sägeschnitten. E staunlicherweise führen sie weder zu eine Änderung der Isochromaten noch zu eine Änderung der durchgebogenen Stabforn Dieser Stab und das vorhin gezeigte Mode bestehen aus dem amerikanischen Materia Fosterite, das heute fast allein in US für die warme Einspeicherung benutzt wir

Dieses Bild zeigt zugleich das typisch Merkmal des warmen Einfrierverfahren nämlich die sehr großen Formänderunge ohne die keine ausreichende optische Wi kung zu erzielen wäre. Wie schon erwähn sinkt bei der zur Warmeinspeicherung e forderlichen Temperatur von rd. 100° C d

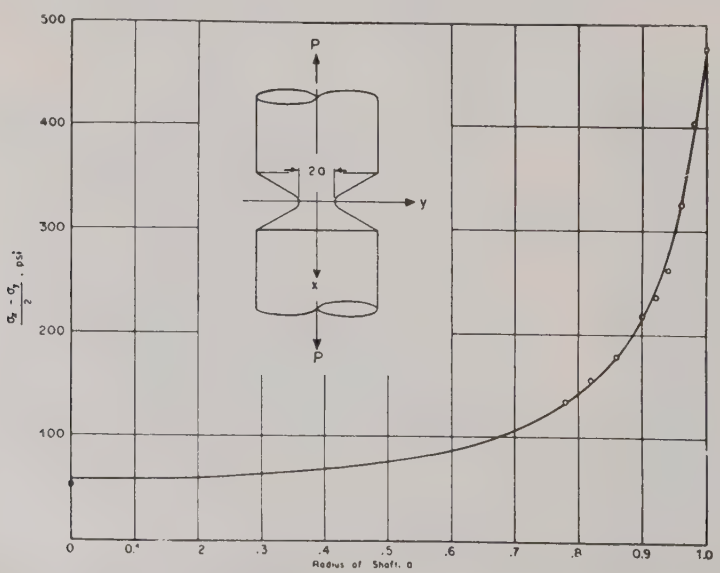


Abb. 23. Spannungsverteilung im Kerbgrund des Catalin-Zugstabes nach Abb. 22 (nach Durelli und Lake

Abb. 25. Warmeingespeicherte Spannungen in Fosterite-Biegestab (nach Hetenyi)
Sägeschnitte ergeben keine Änderung der Verformung oder der Isochromaten

E-Modul der Kunstharze, z. B. Dekorit, Bakelit BT-61-893, ferner auch der von adipinsaurem Fosterite auf sehr kleine Werte von der Größenordnung 80 kg/cm². Dies bedeutet 600-fach weichere Federung. Dieser enorme Abfall des *E*-Moduls mit der Temperatur erfolgt für BT-61-893 zu 80 % in dem Gebiet zwischen 60° und 110° C. Andere Harze, wie Marblette, ändern sich bereits von + 4° bis + 40° um 400 % im *E*-Modul.

Dieser 600-fache E-Modul-Abfall zwingt jedoch nicht dazu, das Modell 600 mal stärker zu deformieren; das würde der Werkstoff bei dieser Temperatur auch nicht aushalten. Mit steigender Temperatur vergrößert sich zugleich der optische Effekt 25fach, man benötigt 25 mal weniger Spannung zur Erzeugung von einer Isochromate. Dieses Absinken der spannungsoptischen Konstanten bewirkt, daß nur 26fach größere Formänderung anzuwenden ist, um im warmen Modell genau soviel Isochromaten zu erzeugen wie in einem kalten Modell aus ausgehärtetem Bakelit. Diese 26fache Formänderung ist aber bereits unangenehm groß, wie die Abb. 27 zeigt. Man hat beim warmen Verfahren deshalb in manchen Fällen vorbeugend die Teile entgegengesetzt gekrümmt herstellen müssen, damit sie nach dem Warmbelasten die richtige Gestalt erhalten.

Bezüglich der Kleinhaltung der Formänderungen ist das kalte Einspeicherungsverfahren erheblich überlegen. Man kommt hier mit nur 5- bis 10fach größerer Formänderung aus bei Anwendung des verhältnismäßig weichen Werkstoffes Catalin im Vergleich zu voll ausgehärtetem Phenol-Harz.

Abschließend ist somit über das neue kalte Einspeicherungsverfahren zu sagen:

1. Es ist nach dem bisherigen Ergebnis entwicklungsfähig und aussichtsreich,
2. es hat den Vorteil kleinerer Formänderungen,
3. man benötigt keinen Ofen, keine Innehaltung genauer Temperaturen,
4. die Belastungseinrichtung braucht nicht für Verwendung im Ofen geeignet zu sein,
5. das Verfahren sollte statt mit Catalin, das noch zu Randspannungen neigt, mit den neuen randspannungsfreien Werkstoffen erprobt werden, wobei auch Fosterite in Frage kommt, da hier Werkstoffe benötigt werden, die bei Raumtemperatur stark kriechen. Hierzu gehört Fosterite; es galt deshalb bisher für die normale Verwendung in der Spannungsoptik als unverwendbar.*)
6. beim kalten Verfahren tritt bei Catalin ein tragbarer Verlust an Isochromaten von 50 % durch Rückfederung bei der Entlastung sofort ein. Dieser Nachteil wird durch die anderen Vorteile überwogen,
7. die anschließende, schleichende Rückdehnung ist anscheinend langsam genug für die spannungsoptische Technik.

Zur Zeit arbeitet man noch in weitestem Umfange mit der warmen Einspeicherungstechnik unter Anwendung der Materialien Dekorit in Deutschland und Fosterite in USA. Wie schon aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, erfordert die Technik des warmen Einspeicherungsverfahrens die sorgfältige Beachtung der eigenartigen Werkstoffeigenschaften. Man kann z. B. in Gebiete geraten, in denen *E*-Modul und optische Wirkung sehr stark von der Temperatur abhängen, so daß dann die zahlenmäßige Auswertung eines Versuches sehr unsicher werden kann.

Mönch und Föppl entwarfen Tabellen und Schaubilder für Dekorit (Abb. 26). Sei sehen hier die Abhängigkeit der spannungs-

*) Nach inzwischen veröffentlichter Arbeit von Hiltscher (Forsch. Ing.-Wes. **20**, Nr. 3, S. 66 — 76, 1954) ist VP 1527 weniger für das kalte Einspeicherungsverfahren, von ihm „Einkriechverfahren" genannt, geeignet als Catalin.

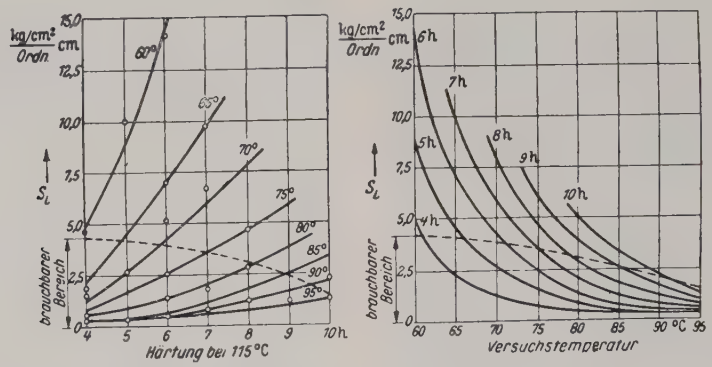


Abb. 26. Spannungsoptische Konstante in Abhängigkeit von der Härtungsdauer und den Versuchstemperature für Dekorit (nach L. Föppl und E. Mönch)

optischen Konstante von der Härtung des Materials und zugleich von der Temperatur, bei der die zweistündige Belastung des Modells im Ofen stattfindet. Man soll bei siebenstündiger Härtung mit 115° C eine Temperatur von 85° C bei der Belastung anwenden, um Fehler durch verschiedene Härtegrade im Modell herabzusetzen. Man ist außerdem in der Lage, die optische Konstante in gewissen Grenzen je nach den Anforderungen zu variieren.

Die Belastung kann grundsätzlich mit konstanter Spannung erfolgen oder auch mit konstanter Formänderung. Im ersteren Falle nimmt während der zweistündigen Belastung und anschließenden Abkühlung die Dehnung dauernd zu, im zweiten Falle geht die Spannung laufend zurück. Vor allem muß im Ofen eine Eichvorrichtung mit einem Eichstab untergebracht sein.

Eigenartige Verhältnisse im Vergleich zu den Phenolharzen liegen bei dem Material Fosterite bezüglich Kriechens, *E*-Moduls und spannungsoptischer Konstante vor. Allgemein sind nach Frocht die physikalischen und optischen Eigenschaften von Fosteriten durch den Gehalt an Styrol und durch die Erstarrungstemperatur bestimmt. Die optische Konstante und der *E*-Modul steigen mit abnehmendem Styrol-Gehalt und zugleich mit wachsender Erstarrungstemperatur.

(Abb. 27.) Bei 100° C kriecht das Material am geringsten und geht augenblicklich bei Entlastung zurück, bei niedrigeren und auffälligerweise auch bei höheren Temperaturen ist es wieder schlechter. Die nächste Abb. 28 zeigt links, daß *E*-Modul und optische Konstante bei 100° C ein ausgesprochenes Minimum haben und daß beide Werte sehr gut konform verlaufen. Dies ist bei den Phenolharzen nicht der Fall. In

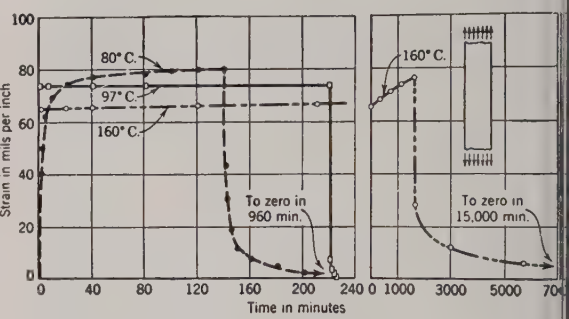


Abb. 27. Dehnung in Abhängigkeit von Temperatu und Belastungszeit für Fosterite (nach Frocht)

grundsätzlicher Übereinstimmung mit de Phenolharzen ist die im rechten Diagramm erkennbare tadellose Linearität zwische Isochromatenzahl und Spannung bei 100° C wobei die gestrichelte Kurve noch ein Korrektur zur Berücksichtigung der Quer dehnung enthält. Wegen dieser Eigen schaften empfiehlt Frocht, die Tempera tur von 100° C, die er als kritische Tem peratur bezeichnet, einzuhalten, im Gegen satz zu 110° C für Bakelit und 85 bis 95 für Dekorit nach Föppl.

Der konforme Verlauf von *E*-Modul un optischer Konstante, definiert als Schei spannung je Isochromatenzahl, bedeutet daß bei Fosterite die erzielbare Isochro matenzahl in weitem Temperaturbereich allein von der Dehnung abhängt. Ein Temperaturabhängigkeit besteht natürlich insoweit, als die Dehnung gemäß *E*-Modul Verlauf von der Spannung abhängt. In Temperaturbereich von 100° ist diese Ab hängigkeit gering.

Hetenyi schließt daraus, daß be Fosterite die plastizierbare Materialkom ponente optisch unwirksam ist im Gegen satz zu Bakelite. Für Bakelite erklärt e den nicht konformen Verlauf von *E*-Modu

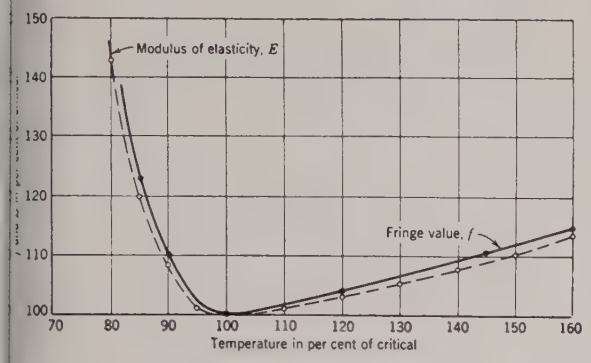


Abb. 28a. Optische Konstante und E-Modul in Abhängigkeit von der kritischen Temperatur für Fosterite (nach Frocht)

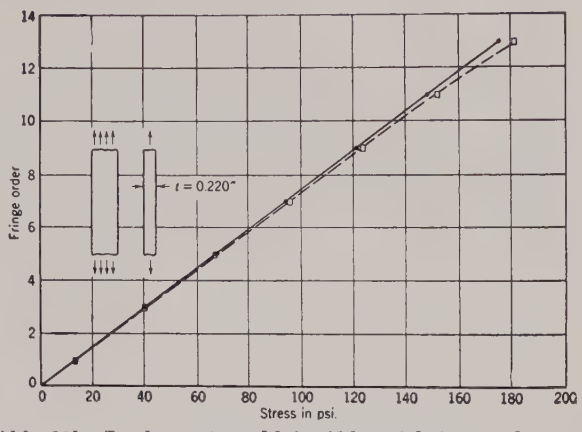


Abb. 28b. Isochromatenzahl in Abhängigkeit von der Spannung bei 100° C für Fosterite (nach Frocht)

und optischer Konstante über der Temperatur als Folge der sich ändernden optischen Wirkung der plastizierbaren Komponente mit der Temperatur, und zwar nimmt die optische Wirkung zu bei steigender Temperatur.

Andererseits ist das optische Verhalten der Phenolharze und von Fosterite beim Erstarrungsprozeß unter Last durchaus gleichartig, bei beiden Materialien tritt praktisch kein Rückgang des optischen Effekts ein, offenbar deshalb, weil auch fast keine Rückdehnung erfolgt und der optische Effekt in erster Linie von der Dehnung abhängt. Somit bleibt bei beiden Materialien optisch unsichtbar, daß

1. beim Abkühlen der anscheinend über 99% betragende flüssige Teil fest wird,
2. er sich bis auf einen kleinen Rest mit dem elastischen Teil vernetzt,
3. er in diesem vernetzten Zustand unter entgegengesetzte Spannung gelangt, und zwar in einen nur geringen Spannungszustand auf Grund seiner großen anteiligen Menge.

Zu ähnlichen, jedoch noch eingehenderen Schlüssen über die optische Wirksamkeit der plastizierbaren Komponente gelangt auch in allerletzter Zeit Hiltscher in Stockholm.

Ich komme damit zum letzten Abschnitt: Die Verwendung von Polystyrol für elastoplastische Untersuchungen, über die Hiltscher in der VDI-Zeitschrift 1953 berichtete — eine für die Spannungsoptik sensationelle Arbeit, wenn auch die praktische Anwendung und Übertragung des Verfahrens auf Metalle wohl noch nicht aufgegriffen zu sein scheint bzw. noch kein entsprechender Widerhall in den Veröffentlichungen bisher zu finden ist.

Hiltscher fand auf der Suche nach Werkstoffen mit Fließeigenschaften, daß Polystyrol ein besonderes optisches Verhalten besitzt. Bei Druckspannung — und zwar ausschließlich bei Druckspannung, nicht auch bei Zugspannung — beginnt der optische Effekt, also die Isochromatenzahl, wieder abzunehmen nach Überschreitung der Fließgrenze. Die Isochromatenzahl geht nicht nur bis zur nullten Ordnung zurück, sie kann sogar beträchtlich negativ werden. Der von Hiltscher gebrauchte Ausdruck „negative Isochromatenordnung" ist eigentlich unzulässig. Nach Frocht gibt es nur positive Isochromatenordnung, unabhängig davon, ob die Isochromaten auf Grund von Druck- oder Zugspannungen entstehen. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Richtigkeit der hier gezogenen Schlüsse. Die Linien sind in diesen Diagrammen streng genommen nicht Linien konstanter Isochromatenordnung, sondern konstanter Hauptspannung in stets gleicher Richtung. Für diese Deutung ist der Vorzeichenwechsel in Ordnung bzw. erforderlich und läßt die Stetigkeit der Spannungsverteilung klar erkennen, was für nicht wechselndes Vorzeichen, d. h. bei Linien konstanter Ordnung nicht möglich ist (Abb. 29). Diese Erscheinung ist außerdem stark zeitabhängig. Beim Entlasten verschwinden die Isochromaten in den elastisch beanspruchten Teilen eines verschieden hoch beanspruchten Modells, während sie im Fließgebiet mit entgegengesetztem optischen Effekt zu einem Teil zurückbleiben. Erwärmung auf 100° C bringt auch diese Isochromaten zum Verschwinden.

Hiltscher bedient sich zur Erklärung dieser Eigenschaften einer einfachen Arbeitshypothese: die niedrig polymerisierten

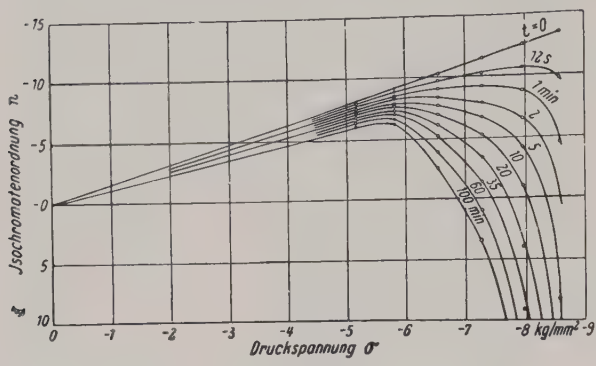


Abb. 29. Isochromatenordnung in Abhängigkeit von der Druckspannung bei verschiedenen Belastungszeiten für Polystyrol (nach Hiltscher)

Molekülketten sind bei 100° C schmelzbar. Er nimmt an, daß diese schmelzbare Komponente auch infolge hoher mechanischer Beanspruchung plastisch wird, so daß (Abb. 30) die Spannungsdehnungskurven

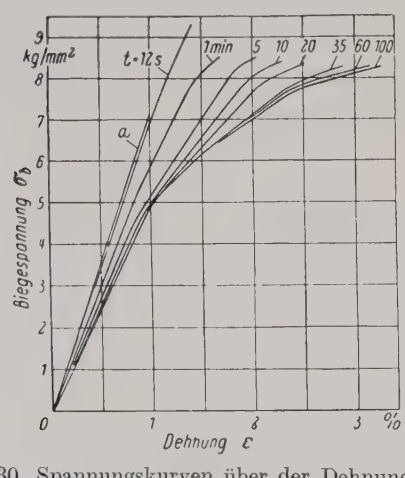


Abb. 30. Spannungskurven über der Dehnung in Abhängigkeit von der Belastungszeit für Polystyrol (nach Hiltscher)

einen Knick bekommen. Man findet sog zwei Knicke in einer Kurve, die verschied nen plastizierbaren Komponenten zug ordnet werden könnten.

Das rückläufige Verhalten der Isochr maten im Fließgebiet läßt sich nac Hiltscher dadurch erklären, daß der op sche Effekt der plastizierbaren Komponen dem der hochpolymeren elastischen Kor ponente entgegengesetzt ist, wie sich i Warmversuch nachweisen läßt. Bei Zim mertemperatur überwiegt der optisc Effekt der plastizierbaren Komponent Nach Erreichen der Fließgrenze nimmt d optische Effekt dieser Komponente nic mehr zu, entsprechend der dann auch nic mehr steigenden Lastaufnahme dieser Kor ponente. Hierdurch überwiegt dann d optische Effekt der elastischen Komp nente, entgegegesetzten Vorzeichens, daß auch hohe negative Isochromaten e reichbar sind.

Nun noch Bilder derartiger elast plastischer Druckversuche. Hier sehen S das Ergebnis exzentrischer Druckbelastu auf einen prismatischen Körper. Die lin ersichtliche Nase am Modell ist nur Eichzwecken als spannungsfreier Ort vo gesehen. Im linken Bild ist die Fließgren bei diesem Druck-Biegezustand noch ni gends erreicht; in den nächsten Bilde von Abb. 31 kennzeichnet die Fließgren sich durch den breiten weißen Streife rechts neben ihm treten nun die Isochr maten umgekehrten Vorzeichens auf. Ga rechts befindet sich das entlastete Mode dessen rechte Seite noch einen Teil dies Isochromaten umgekehrten Vorzeiche enthält. Nochmals die vorige Abb. 30! W sehen links für die Querkoordinate d

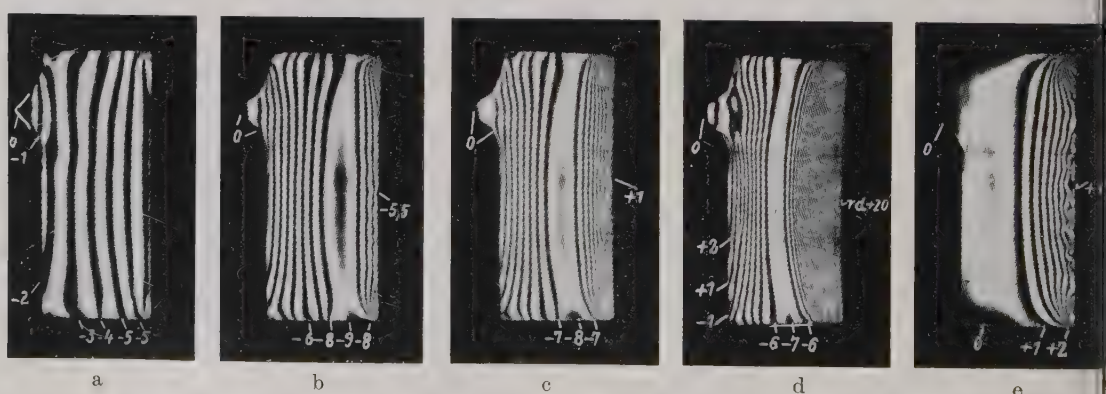


Abb. 31. Isochromaten für elastoplastische Druck-Biegung an einem Polystyrol-Modell (nach Hiltscher) a Isochromaten im elastischen Gebiet, Last 500 kg; b Isochromaten im elastoplastischen Gebiet, Last 1000 nach 5 Minuten; c Isochromaten desgl. nach 20 Minuten; d Isochromaten desgl. nach 100 Minuten; e Isochromaten desgl. nach der Entlastung

Modells: Dehnung ε, Isochromatenzahl n und Spannung σ. Letztere ist aus der Spannungsdehnungskurve ausgewertet.

Ich hoffe gezeigt zu haben, daß die Spannungsoptik in beträchtlichem Maße mit dem rheologischen Verhalten der Kunststoffe verbunden ist. Die widerspruchsfreie Ergründung aller dieser Zusammenhänge wird wohl noch auf sich warten lassen. Ich habe die Dinge hauptsächlich vom Standpunkt des Praktikers geschildert, der mit der Spannungsoptik Ergebnisse bei erträglichem Aufwand erzielen muß.

Hoffentlich ist nicht der Eindruck dabei entstanden, daß die Spannungsoptik sehr schwierig zu handhaben ist. Die heutige Fachliteratur macht die Einarbeitung leicht, die Fortschritte der Werkstoffe wirken ebenfalls in diesem Sinne.

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über die heutige Bedeutung des spannungsoptischen Modellverfahrens für die praktische und theoretische Untersuchung von Festigkeitsproblemen wird zunächst das Prinzip der Spannungsoptik in großen Zügen erläutert.

Als quasi-rheologisches Problem, d. h. als Analogie zu Strömungsvorgängen, ergibt sich:

1. das bildhafte Entstehen und Wandern der Isochromaten in Abhängigkeit von den aufgebrachten mechanischen Spannungen als Analogie zu Strömungs- bzw. Auffüllvorgängen.
2. Der Vergleich zwischen dem Verlauf der Hauptspannungstrajektorien und Stromlinien, und zwar besteht nach Nemeny (1933) allgemein keine Übereinstimmung.

Als rheologisches Problem im engeren Sinne erweist sich das starke Kriechen und Altern der spannungsoptischen Werkstoffe im Vergleich zu den sonstigen technischen Werkstoffen. Obwohl die spannungsoptischen Werkstoffe hier ungünstig liegen, sind ihre Relaxationseigenschaften derartig und so mit dem optischen Effekt gekoppelt, daß es trotzdem möglich ist:

I. ohne größere versuchstechnische Schwierigkeiten den Relaxationseinfluß aus den Meßergebnissen zu eliminieren, als ob es sich um ideal elastische Werkstoffe handelt,

II. diese Eigenschaften sogar (nach Oppelt [1931] bzw. nach neueren amerikanischen Autoren) dahingehend auszunützen, Spannungen in Modellen als Restspannungen einzuspeichern, und zwar lassen sich derart behandelte Modelle danach beliebig zerschneiden, ohne daß die eingespeicherte Spannung verloren geht. Hierdurch können an den Modellen dreidimensionale Spannungsuntersuchungen zweidimensional an herausgeschnittenen Stücken durchgeführt werden.

Schließlich besteht neuerdings nach Hiltscher (1953) auch die Möglichkeit, spannungsoptische Modellversuche im Übergangsgebiet zwischen elastischem und plastischem Dehnungsbereich durchzuführen, nachdem spannungsoptische Werkstoffe mit geeignetem rheologischem Verhalten gefunden wurden.

Diskussion

Diskussionsleiter: M. Pfender (Berlin)

Pfender (Berlin-Dahlem): Die rheologischen Probleme in der Spannungsoptik sind nicht immer als ein gewollter Effekt aufzusuchen, sollten aber bekannt sein, wenn nicht Fehlschlüsse bei der Lösung solcher Fragen, die auf die Spannungsoptik angewiesen sind, immer wieder in Erscheinung treten sollen. Andererseits bieten sie vielleicht im Prinzip die Möglichkeit, bei rasch oder langsam verlaufenden Vorgängen Unterschiede in diesem Verlauf festzustellen und vielleicht dann wieder rückschließend der rheologischen Forschung Untersuchungsmethoden zur Verfügung zu stellen.

Grodzinski (London): Ich darf hierzu die englische Schule, u. a. Jessup vom University College, London, sowie Haywood erwähnen.

Zur Frage der spannungsoptischen Materialien: Als Material mit höchstem E-Modul wurde das Glas erwähnt; eigene Untersuchungen wurden mit dem Diamant gemacht, der einen etwa 10fach höheren E-Modul als Glas hat und den man sehr gut für photoelastische Zwecke verwenden kann. Man muß dann die Versuche unter dem Mikroskop ausführen.

Melchior (Berlin): Daß es keine eingefrorenen Spannungen sind, ist klar. Es handelt sich doch nur um eine molekulare Umlagerung, die dann einfriert, und es ist kein Spannungszustand, sondern ein Formänderungszustand, der durch überlagerte Spannungen wiederum verändert werden kann.

Feucht (Berlin-Dahlem): Wenn der eingefrorene Zustand nur ein Formänderungszustand wäre, dann wäre nicht erklärbar, wieso diese Formänderung teilweise und der optische Effekt gänzlich durch Anwendung von Wärme wieder verschwindet. Hier ist die Folgerung zu ziehen, daß Kräfte am Werk sind. Man muß auch Kräfte aufwenden, um die durch Wärme ausgelöste Rückdehnung zu verhindern. Es wird meist angenommen, daß nur der elastische Teil des Werkstoffes optisch stark anspricht. Daher sieht man am gedehnten Werkstoff nicht, ob der plastische Teil unter Zug oder Druck steht; er wird aber bei der Einspeicherung auch stark gedehnt und bleibt bei der Entlastung gedehnt, auch wenn er dabei Druckkräfte übernimmt. Er ist mengenmäßig sehr überlegen, beträgt an die 99% (?), so daß er nur ganz geringe Druckkräfte von den 1% elastischen Materialteilen aufgebürdet bekommt und eine sehr geringe Rückdehnung erfährt.

Pfender (Berlin-Dahlem): Ich komme zuerst auf die Versuche von Herrn Grodzinski an Diamanten. Die Ausführungen zeigen, daß man in sehr kleinen Bereichen mit einem optisch sehr wirksamen Stoff arbeiten kann.

Feucht (Berlin-Dahlem): Der Begriff der optischen Wirksamkeit bedarf einer genaueren Abgrenzung, auf die ich bisher nicht ausführlich einging: Man bezeichnet z. B. als optische Wirksamkeit die erzielte Isochromatenzahl, bezogen auf die dazu benötigte Spannung pro Modelldicke oder auf die benötigte Formänderung pro Modelldicke. Die Amerikaner arbeiten gern mit dem Begriff Schubspannung/Isochromatenzahl und Modelldicke. Die gezeigte Tabelle von Föppl enthält die höchste überhaupt erzielbare Isochromatenzahl, bis der Werkstoff bricht: Dabei kommt man für Glas auf 0,75 bis 1,5 Ordnung je cm Dicke, für Plexiglas auf 0,8, für Dekorit auf 30 Ordnungen je cm Modell-

dicke. Bezogen auf die Formänderung aber liegt Glas bei 1800—3000, Plexiglas bei 100, Dekorit bei 3000 Ordnungen/cm. Man sieht also, daß sich sehr unterschiedliche Bewertungszahlen ergeben je nach der Definition.

Pfender (Berlin-Dahlem): Die Kalteinspeicherung bedeutet nichts anderes, als daß die dafür geeignete Temperatur bei diesen Stoffen niedriger liegt, bezogen auf unsere Raumtemperatur. Daraus könnte man wiederum schließen, daß die Stabilität solcher kalt eingespeicherter Spannungszustände bei tieferer Temperatur besser wäre, d. h. daß man solche Modelle, bei tieferer Temperatur gelagert oder ausgewertet, dann über längere Zeiten halten könnte.

Feucht (Berlin-Dahlem): Das dürfte in erheblichem Maße der Fall sein, wie aus den gezeigten Kurven des Temperatureinflusses auf das Kriechen zu schließen ist. Betreffs der Haltbarkeit kalt eingespeicherter Spannungen bei Raumtemperatur war aus der gezeigten Kriechkurve für Catalin ein anfänglich ziemlich steiler Anstieg der Rückdehnung zu entnehmen. Immerhin waren aber die Bilder der Amerikaner erst nach 5 Stunden, andere noch wesentlich später aufgenommen. Wir haben kürzlich auch die Erfahrung gemacht, daß starke Eindrücke, die wir mit der Belastungsschneide gemäß Abb. 6 erzeugten nach mehreren Tagen, im Material noch in erheblicher Stärke optisch und auch mechanisch vorhanden sind (Material Polytyrol VP 1527)*).

Pfender (Berlin-Dahlem): Der Spannungsoptiker sucht nach Materialien, die das Spannungsfeld festhalten, gleichgültig wie. Der Rheologe könnte nach Materialien suchen, die ihm das Relaxationsverhalten spannungsoptisch offenbar machen, d. er müßte den entgegengesetzten Weg gehen. Nehm wir an, Rheologen hätten Interesse, einen Werksto zu suchen, der genau das Gegenteil von dem ist, w die Spannungsoptiker suchen. Dann wäre es mö lich, Relaxationserscheinungen in solchen Stoff spannungsoptisch zu verfolgen.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Ein solches rhe logisches Problem ist z. B. die Stromlinienverteilu in strömenden Flüssigkeiten. Die Strömungsdoppe brechung führt zu ähnlichen Polarisationsersche nungen.

Ein noch immer nicht geklärtes Problem ist da vom Parabelprofil abweichende Cosinus hype bolicus-Stromprofil. Bei sehr konzentrierten kollo den Lösungen, z. T. schon mit thixotropem Verha ten, erkennt man schon ohne Hilfsmittel, daß da Stromprofil verzerrt ist (Pfropfenfließen). Doch b den verdünnten Lösungen ist man noch der Me nung, daß die Flüssigkeiten rheologisch abweiche des Verhalten zeigen können, ohne daß das Stro profil merklich verzerrt ist. Ich denke an den Vo trag, den Herr Caffyn vor 2 Jahren hier gehalte hat, in dem er ausführte, daß eine Flüssigkeit sei wohl die Eigenschaften einer Reiner-Rivli schen Flüssigkeit zeigen kann, ohne daß sich m optischen Hilfsmitteln (Tyndall-Effekt) eine Ab flachung des Parabelprofils nachweisen läßt. Wen ein solcher Nachweis polarisationsoptisch möglic wäre, würde dies dazu beitragen, ein fundamentale Phänomen einmal aufzuklären.

Auerbach (Berlin): Zur Frage des polar sationsoptischen Nachweises der Relaxation wurde von Ernst Mach etwa im Jahre 1870 Versuche ve öffentlicht, bei welchen er verdünnte Gelatinegalle ten zwischen gekreuzten Nicols deformiert hat. A nach der Konzentration verschwindet die anfänglic vorhandene Doppelbrechung mehr oder wenig schnell.

*) Inzwischen durchgeführte eigene Versuche bestätigten allerdings für VP 1527 die allgemein weniger günstigen Ergebnisse von Hiltscher.

Queen Mary College, Universität London

Molekulartheorie der Ungleichgewichtszustände von Flüssigkeiten*)

Von R. Eisenschitz

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

Zur Berechnung der Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten ist die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsverteilung der relativen Koordinaten erforderlich. Es wird gezeigt, wie diese Verteilung aus den Grundlagen der Mechanik unter Verwendung statistischer Ansätze abgeleitet werden kann.

Vorbemerkung

In dieser Arbeit werden die Vektoroperationen grad und div im Koordinaten- und Impulsraume mit

$$\partial/\partial \mathfrak{r},\ \partial/\partial \mathfrak{r} \cdot,\ \partial/\partial \mathfrak{p},\ \partial/\partial \mathfrak{p} \cdot$$

und die Volumelemente mit $d\mathfrak{r}$, $d\mathfrak{p}$ usw. bezeichnet. Hintereinanderschreiben zweier Vektoren bedeutet direkte (tensorielle), ein Punkt bedeutet skalare Multiplikation, Klammern $\langle\ \rangle$ bedeuten Scharmittelwerte; Variable, über die gemittelt wird werden, wenn notwendig, durch Indice gekennzeichnet.

Makroskopische Materialeigenschafte im thermischen Gleichgewicht werden mi den Eigenschaften der Moleküle allgemei durch die Gibbssche kanonische Verte lung im Phasenraum verknüpft. Sofern e noch ungelöste Fragen der Gleichgewichts theorie gibt, sind sie ausschließlich mathe matischer Natur. Für Ungleichgewichtszu stände läßt sich dagegen die Verteilung i Phasenraum nicht durch einen einfache geschlossenen Ausdruck darstellen. Die Ab leitung solcher Verteilungen ist eng mit de mechanischen Deutung thermodynami scher Irreversibilität verknüpft. Die im fol genden vorgetragene Theorie stellt eine

*) Vortrag, gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

Versuch dar, diese Verteilungen zu ermitteln.

Als Ausgangspunkt kann die Theorie der Brownschen Bewegung in ihrer allgemeinen Form dienen [1], [2]. Sei $f(u, t)$ die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Größe u. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß u sich in dem Zeitabschnitt τ um den Betrag Δu verändert (Übergangswahrscheinlichkeit), sei $W(\Delta u, \tau)$. Dann wird die zeitliche Änderung von f durch eine Integralgleichung bestimmt:

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = -f + \int f(u - \Delta u, t)\, W(\Delta u, t)\, d(\Delta u) \quad [1]$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung ist an die Voraussetzung geknüpft, daß Vorgänge in zwei aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten der Länge τ voneinander statistisch unabhängig sind. An Stelle der Übergangswahrscheinlichkeiten führt man den mittleren Zuwachs

$$\langle \Delta u \rangle = \int \Delta u\, W\, d(\Delta u)$$

und das mittlere Zuwachsquadrat

$$\langle \Delta u^2 \rangle = \int (\Delta u)^2\, W\, d(\Delta u)$$

ein und nimmt an, daß diese Mittelwerte der Zeit τ proportional sind. Wenn außerdem die mittleren höheren Potenzen von Δu von kleinerer Größenordnung sind, reduziert sich Gleichung [1] auf die Fokker-Plancksche Gleichung

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial u}\left\{ -\langle \Delta u \rangle f + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}(\langle \Delta u^2 \rangle f) \right\} \quad [2]$$

Durch diese Gleichung beschriebene Zustandsänderungen sind irreversibel. Im folgenden wird versucht, eine ähnliche Gleichung aus den Prinzipien der Mechanik abzuleiten, obwohl dieselben zeitliche Umkehrung zulassen.

Das mechanische Bewegungsgesetz wird in Form der Liouvilleschen Gleichung eingeführt:

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^{N}\left[\frac{\partial f^{(N)}}{m\, \partial \mathfrak{r}_j} \cdot \mathfrak{p}_j + \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathfrak{p}_j} \cdot \mathfrak{K}_j \right] = 0 \quad [3]$$

Hier bedeuten $\mathfrak{r}_j$, $\mathfrak{p}_j$, $\mathfrak{K}_j$ die Orts-, Impuls- und Kraftvektoren. $f^{(N)}$ ist die Verteilung im N-Molekülphasenraum, m ist die molekulare Masse. Die Kräfte sind von einem Potential $\Phi(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_N)$ abgeleitet, das sich additiv aus Beiträgen von Paaren zusammensetzt:

$$\Phi = \sum_{i=j+1}^{N} \sum_{j=1}^{N-1} \varphi(|\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j|),$$

wobei $\varphi(r)$ das bekannte Wechselwirkungspotential eines vereinzelten Molekülpaares ist und Abstoßung bei kleinen Abständen, Anziehung bei größerem Abstand darstellt. Die Kraft zwischen zwei Molekülen in der Flüssigkeit

$$\mathfrak{k} = \frac{1}{2}(\mathfrak{K}_1 - \mathfrak{K}_2)$$

läßt sich in einen direkten Anteil

$$\mathfrak{k}^* = -\frac{1}{2}\frac{\partial \varphi(|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|)}{\partial(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)}$$

und einen indirekten Anteil

$$\mathfrak{k}^+ = \sum_{j=3}^{N}\left(\frac{\partial \varphi(|\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_j|)}{\partial \mathfrak{r}_2} - \frac{\partial \varphi(|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_j|)}{\partial \mathfrak{r}_1} \right)$$

aufteilen, die bisweilen unterschieden werden müssen.

Bezeichnet man die Impulse und Koordinaten der Moleküle $3 \ldots N$ summarisch mit $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{S}$, so erklärt

$$f^{(2)}(1, 2) = \langle f^{(N)} \rangle_{\mathfrak{Q}, \mathfrak{S}}$$

die gemittelte Verteilung für ein Molekülpaar und wird zweckmäßig als Funktion der Variablen der Schwerpunkts- und Relativbewegung ausgedrückt. Sei

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_2 \qquad 2\mathfrak{R} = \mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2$$
$$\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2 \qquad 2\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$$
$$\mathfrak{K} = \frac{1}{2}(\mathfrak{K}_1 + \mathfrak{K}_2).$$

Dann erhält man aus [3]

$$\frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \frac{1}{m}\left(\mathfrak{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathfrak{R}} + \mathfrak{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}} \right) f^{(2)} + \mathfrak{k}^* \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathfrak{p}} = -\int \left[\mathfrak{K} \cdot \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathfrak{P}} + \mathfrak{k}^+ \cdot \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathfrak{p}} \right] d\mathfrak{Q}\, d\mathfrak{S} \quad [4]$$

Gleichung [3] und [4] sind zeitlich umkehrbar. Irreversibilität kommt in dieser Theorie dadurch zustande, daß an Stelle von infinitesimalen zeitlichen Änderungen Änderungen in einem kurzen, aber endlichen Zeitabschnitt ins Auge gefaßt werden. Gl. [4] wird deshalb nach der Zeit integriert (3),(4); mit Rücksicht auf

$$\Delta \mathfrak{P} = \int_{-\tau}^{0} \mathfrak{K}(t + t')\, dt', \quad \Delta \mathfrak{p} - \Delta \mathfrak{p}^* = \int_{-\tau}^{0} \mathfrak{k}^+(t + t')\, dt' \quad [5]$$

ergibt Integration der rechten Seite von [4]

$$-f^{(2)} + \int f^{(N)}(\mathfrak{P} - \Delta \mathfrak{P}, \mathfrak{p} - \Delta \mathfrak{p} + \Delta \mathfrak{p}^*, \mathfrak{R}, \mathfrak{r}, \mathfrak{Q}, \mathfrak{S})\, d\mathfrak{Q}\, d\mathfrak{S}. \quad [6]$$

Man macht den Ansatz

$$f^{(2)}(1 \ldots N) = f^{(2)}(1, 2)\, f^{(N-2;\,1,2)}(3 \ldots N; 1, 2),$$

wobei der zweite Faktor die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung für $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{S}$ bei gegebenen Werten von $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{r}$ bedeutet und als zeitabhängig angesehen werden muß, da er selbst im Gleichgewicht nicht eine Funktion der Gesamtenergie ist. Sei etwa

$$f^{(N-2;\,1,\,2)} \sim \exp(-E_t/kT)\exp\left((P_t^2 + p_t^2)/4mkT\right).$$

Der Index deutet an, daß die Werte der Variablen zur Zeit t eingesetzt werden sollen. Bei Einführung der Werte der Variablen zu anderen Zeiten ist

$$E_t = E \qquad \mathfrak{P} = \mathfrak{P}_t - \Delta\mathfrak{P}$$
$$\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_t - \Delta\mathfrak{p}$$

$$f^{(N-2;\,1,\,2)} \sim \exp\left(-\frac{Q^2 + 2m\Phi}{2mkT}\right)\left(1 - \frac{\mathfrak{P}\cdot\Delta\mathfrak{P} + \mathfrak{p}\cdot\Delta\mathfrak{p}}{2mkT}\right), \qquad [7]$$

wobei höhere Potenzen von $\Delta\mathfrak{P}$ und $\Delta\mathfrak{p}$ vernachlässigt werden.

Man kann den Ausdruck [7] als eine Übergangswahrscheinlichkeit ansehen. Einsetzen von [7] in [6] und Integration über den Teil des Phasenraumes, in welchem $\Delta\mathfrak{P}$ und $\Delta\mathfrak{p}$ konstant sind, bringt [6] auf ähnliche Form wie die rechte Seite von [1]. Um das Analogon zu Gleichung [2] zu erhalten, berechnet man mittels [7] den mittleren Zuwachs und das mittlere Zuwachsquadrat der Impulse und prüft, ob sie dem Zeitintervall τ proportional sind.

Vollständige Durchführung einer solchen Rechnung ist bisher nicht gelungen. Ein wichtiges Ergebnis kann trotzdem erhalten werden, wenn man die Annahme macht, daß die Werte der Kräfte zu zwei, mindestens um das Intervall τ verschiedenen Zeitpunkten voneinander statistisch unabhängig sind. Diese Annahme spielt für Flüssigkeiten eine ähnliche Rolle wie die Hypothese der molekularen Unordnung für Gase. Auf Grund dieser Annahme verschwinden die Integranden in

$$\beta = \frac{1}{6mkT}\int_{-\tau}^{0} \langle \mathfrak{R}(t+t')\cdot\mathfrak{R}(t)\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}}\,dt'$$
$$[8]$$
$$\gamma = \frac{1}{6mkT}\int_{-\tau}^{0} \langle \mathfrak{k}^{+}(t+t')\cdot\mathfrak{k}^{+}(t)\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}}\,dt'$$

für hinreichend große Werte der Integrationsvariablen. Die Integrale werden von dem genauen Werte der unteren Grenze unabhängig und spielen die Rolle von Reibungskonstanten. Unter Berücksichtigung von [5] und von

$$\langle \mathfrak{R}\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}} = 0 \qquad \langle \mathfrak{k}^{+}\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}} \neq 0$$

findet man

$$\langle \Delta\mathfrak{P}\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}} = -\beta\,\mathfrak{P}\,\tau \qquad \langle \Delta F^2\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}} = 2\beta kT$$
$$[9]$$
$$\langle \Delta\mathfrak{p} - \Delta\mathfrak{p}^*\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}} = -\gamma\,\mathfrak{p}\,\tau + \left\langle \int_{-\tau}^{0} \mathfrak{k}^{+}(t+t')\,dt' \right\rangle_{\mathfrak{Q},}$$
$$\langle\, |\Delta\mathfrak{p} - \Delta\mathfrak{p}^*|^2\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}} = 2\gamma kT\tau$$

Da die mittleren Zuwachsquadrate τ proportional und, wie es sich leicht zeigen läßt, die mittleren höheren Potenzen von kleinerer Größenordnung sind, ist die Gültigkeit einer der Fokker-Planckschen analogen Gleichung gesichert. Die Gleichung läßt sich für die Verteilung der relativen Koordinaten und Impulse unabhängig von der Schwerpunktbewegung formulieren:

$$\frac{\partial f(\mathfrak{p},\mathfrak{r},t)}{\partial t} + \frac{\mathfrak{p}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathfrak{r}} + \langle k\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathfrak{p}}$$
$$[10]$$
$$= m\gamma\,\frac{\partial}{\partial \mathfrak{p}}\cdot\left\{(\mathfrak{p} - m\,\mathfrak{S})f + \frac{\partial}{\partial \mathfrak{p}}(kT f)\right\}.$$

Der in den mittleren Zuwachs eingeführte Vektor $\mathfrak{S}$ hat die Bedeutung der makroskopischen Geschwindigkeit der Flüssigkeit und ist, wie T, notwendigenfalls als Ortsfunktion anzusehen.

Auf Grund der hier durchgeführten Überlegungen ist die Verteilung im Phasenraum durch Auflösung der Gleichung [10] zu gewinnen. Für die Berechnung der Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit genügt die Kenntnis der über die Impulse gemittelten Verteilung $g(\mathfrak{r}, t)$ der relativen Koordinaten. Wenn diese Verteilung nach fallenden Potenzen von γ entwickelt wird, erhält man zu ihrer Berechnung in erster Näherung die Smoluchowskische Differentialgleichung 2. Ordnung(5):

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}}\cdot\mathfrak{j} \qquad [11a]$$

wobei der Stromvektor $\mathfrak{j}$ durch

$$\mathfrak{j} = \frac{1}{\gamma m}\left\{\left[\frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}}\langle\Phi\rangle_{\mathfrak{Q},\mathfrak{S}} - \gamma_m\varphi\right]g + \frac{\partial\, kT\, g}{\partial \mathfrak{r}}\right\} \qquad [11b]$$

bestimmt wird.

In zweiter Näherung würde man eine Differentialgleichung 4. Ordnung für g erhalten. Die Auflösung von Gl. [11] bereitet unter Verwendung numerischer Methoden keine besonderen Schwierigkeiten. Die in dieser Gleichung auftretende effektive

Kraft wird aus der Abstandsverteilung im Gleichgewicht gewonnen, die — wenigstens grundsätzlich — theoretisch aus den intermolekularen Kräften berechnet (6, 7) oder experimentell im Wege über Röntgeninterferenzen bestimmt werden kann. Die $\Phi\rangle_{\Omega,\mathfrak{S}}$ - r - Kurve hat bei kleinen Abständen eine ähnliche Form wie die p-r-Kurve, unterscheidet sich aber bei größeren Abständen dadurch, daß mehrere kleinere Maxima und Minima auftreten. Die Festlegung der zur eindeutigen Auflösung von [11] erforderlichen Randbedingungen erfordert einige Sorgfalt, doch dürften die damit verknüpften Fragen als gelöst gelten können (8, 9).

Die aus [11] abzuleitenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen werden verwendet, um den Impuls- oder Energiestrom durch Mittelbildung zu berechnen. Im Gegensatz zu Gasen ist in Flüssigkeiten die Übertragung von Impuls oder Energie durch frei bewegte Moleküle von untergeordneter Bedeutung. Impuls und Energie werden vielmehr durch die Kräfte von Molekül zu Molekül übertragen. Die folgenden Ausdrücke sind für Komponenten des Impulsstroms und Energiestroms abgeleitet worden (10, 11):

$$\sigma_{xy} = -\frac{N^2}{2V^2}\left\langle \frac{d\varphi}{dr}\frac{x}{r}\frac{y}{r}\right\rangle$$

$$\chi_z = \frac{N^2}{2V^2}\left\{\left\langle \varphi j_{1z} - \left[\frac{d\varphi}{dr}\frac{z}{r}\,(\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{j})\right]\right\rangle\right\} \qquad [12]$$

$$\mathfrak{j}_1 = (2m)^{-1}\langle \mathfrak{p}_1\rangle_{\Omega,\mathfrak{S},\mathfrak{p},\mathfrak{p}}$$

Der erste dieser Ausdrücke läßt sich anschaulich deuten und wird am einfachsten mittels einer Verallgemeinerung des Virialsatzes abgeleitet (12).

Bei Berechnung der Mittelwerte (12) zeigt es sich, daß sie der Deformationsgeschwindigkeit und dem Temperaturgradienten proportional sind, so daß die Ermittelung der Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit aus diesen Mittelwerten keine weitere Rechnung erfordert.

Wenn die Wahrscheinlichkeitsverteilungen durch Auflösen von Gleichung [11] gewonnen werden, erweist sich der Impulsstrom als proportional und der Energiestrom als umgekehrt proportional der Reibungskonstante γ. Die Berechnung dieser Reibungskonstanten, im wesentlichen des zeitlichen Autokorrelationskoeffizienten der Kraft, stellt das wichtigste ungelöste Problem der Theorie dar. Es liegen hierfür nur ganz grobe und nicht zuverlässige Abschätzungen vor (3, 7).

Es hat sich gezeigt, daß die einfachen Ansätze der kräftefreien Bewegung oder der harmonischen Schwingungen nicht ausreichend sind, um eine zuverlässige Berechnung durchzuführen.

Wegen mangelnder Kenntnis der Reibungskonstanten ist eine Prüfung der Theorie durch absolute Berechnung der Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit aus den intermolekularen Kräften noch nicht möglich. Eine Abschätzung ihrer Größenordnung ist aber bereits durchgeführt worden (5, 13). Die Theorie hat es ermöglicht, die Verschiedenheit des Temperatureinflusses (8) auf Viskosität und Wärmeleitfähigkeit in zwangloser Weise zu erklären und den Einfluß eines elektrischen Feldes (14) auf die Viskosität von Flüssigkeiten in angemessener Übereinstimmung mit Messungen zu berechnen.

Zusammenfassung

Der einsinnige Verlauf irreversibler Vorgänge wird für Gase aus der statistischen Unabhängigkeit aufeinanderfolgender Zusammenstöße hergeleitet. In Kristallen spielt die anharmonische Kopplung von Eigenschwingungen eine ähnliche Rolle wie Zusammenstöße von Gasen. Für den flüssigen Zustand, für welchen sich weder Zusammenstöße noch Eigenschwingungen definieren lassen, wird die Irreversibilität der Reibung und Wärmeleitung aus dem Postulat abgeleitet, daß ein zeitlicher Auto-Korrelationskoeffizient der molekularen Beschleunigung nach einem endlichen Zeitabschnitt verschwinden soll. Durch Verknüpfung dieser Hypothese mit den Bewegungsgleichungen der Molekeln läßt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Relativkoordinaten eines Durchschnittspaares von Molekeln ableiten. Für den Fall ungleichförmiger Temperatur oder Strömungsgeschwindigkeit wird die Verteilungsfunktion durch Auflösung einer Differentialgleichung gewonnen, welche aus der Theorie der Brownschen Bewegung bekannt ist.

In Flüssigkeiten werden Impuls und Energie von Molekel zu Molekel durch Wechselwirkungskräfte übertragen. Energie der Impulsübertragung durch die Fortbewegung einzelner Molekeln ist im Gegensatz zu Gasen von untergeordneter Bedeutung. Impuls- und Energiestrom, und demgemäß Viskosität und Wärmeleitfähigkeit lassen sich als Erwartungswerte der Beiträge eines Durchschnittspaares berechnen; hierfür ist die Verteilungsfunktion der Relativkoordinaten anzuwenden.

Die Theorie liefert allgemeine Aussagen über den Temperatureinfluß auf die Wärmeleitfähigkeit und Viskosität; sie wurde zur Berechnung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die innere Reibung von Flüssigkeiten verwendet und auch zur Ableitung einiger Zahlenwerte der inneren Reibung von Argon. Übereinstimmung mit vorhandenem Erfahrungsmaterial erweist sich als hinreichend, um den weiteren Ausbau der Theorie als lohnend erscheinen zu lassen. Hierbei ist die wichtigste noch ungelöste Aufgabe die Berechnung der Auto-Korrelation der molekularen Beschleunigung.

Literatur

1) Planck, M., Sitz. d. preuß. Akad. 1917, S. 324.
2) Chandrasekhar, S., Rev. Mod. Phys. **15**, 2 (1943).
3) Kirkwood, J. G., Journ. Chem. Phys. **14**, 180 (1946).
4) Eisenschitz, R., Proc. Roy. Soc. A **215**, 29 (1952).
5) Kirkwood, J. G., F. P. Buff und M. S. Green, Journ. Chem. Phys. **17**, 988 (1949).
6) Kirkwood, J. G., V. A. Levinson und B. J. Alder, Journ. Chem. Phys. **20**, 929 (1952).
7) Zwanzig, R. W., J. G. Kirkwood, K. F. Stripp und I. Oppenheim, Journ. Chem. Phys. **21**, 1268 (1953).
8) Eisenschitz, R., Proc. Phys. Soc. A **62**, 41 (1949).
9) Eisenschitz. R. und A. Suddaby, Proc. of the Second International Congress on Rheology S. 320 (London 1954).
10) Born, M. und H. S. Green, Proc. Roy. Soc. A **190**, 455 (1947).
11) Irving, J. H. und J. G. Kirkwood, Journ. Chem. Phys. **18**, 817 (1950).
12) Rayleigh, W. J., Phil. Mag. **50**, 210 (1900).
13) Zwanzig, R. W., J. G. Kirkwood, K. F. Stripp und I. Oppenheim, Journ. Chem. Phys. **21**, 2050 (1953).
14) Eisenschitz, R. und G. H. A. Cole, Phil. Mag. **45**, 394 (1954).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Umstätter (Berlin)

Schwarzl (Delft): Sie sagen, daß man den Autokorrelationskoeffizienten gleich Null annehmen kann. Wenn man jedoch zum Grenzwert $t' = 0$ übergeht, so muß der Autokorrelationskoeffizient sicher gleich 1 werden. Können Sie etwas aussagen über die Weise, wie der Autokorrelationskoeffizient mit wachsendem t' verschwindet?

Eisenschitz (London): Wenn t' von Null anwächst, wird sich der Wert des mittleren Produktes verringern. Er kann monoton abfallen, er kann negativ werden und oszillieren. Wenn man über die Länge eines Poincaré-Zyklus integriert, muß man schließlich zum Ausgangswert zurückkommen. Nun ist die Dauer eines Poincaré-Zyklus sehr viel größer als die einer Viskositäts- oder Wärmeleitungs-Messung. Daher dürfen wir annehmen, daß das mittlere Produkt nach einer Mindestzeit verschwindet und während eines beträchtlichen Zeitintervalles gleich Null bleibt. In diesm, und nur in diesem Intervall haben wir die üblichen Transporterscheinungen. Wenn man sehr kurze Intervalle ins Auge faßt, ist z. B. die Beschleunigung eines Öltröpfchens in Luft der Kraft proportional. Wenn man ein sehr langes Intervall ins Auge faßt, wird das Öltröpfchen herunter- und, infolge seiner Brownschen Bewegung, auch wieder hinaufgehen. Es gibt ein mittleres Gebiet, in welchem das Öltröpfchen mit einer Geschwindigkeit nach abwärts fällt, die proportional der Kraft sein wird. Der Proportionalitätsfaktor ist dort nach dem Stokesschen Gesetz zu berechnen.

Dürbaum (Hannover): Wo sind die Arbeiten von Kirkwood und Eisenschitz veröffentlicht worden.

Eisenschitz (London): Kirkwood in Phys. **14**, 180 (1946); Eisenschitz in Proc. R Soc. A **215**, 29 (1952).

Umstätter (Berlin): Das Wesentliche, in d die neueren Arbeiten von den älteren abweich besteht doch wohl darin, daß man anstelle der liebig kleinen Differentiale die endlichen Zeit schnitte einführt und daß diese der Grund für Irreversibilität sind.

Eisenschitz (London): In der Gastheo kennt man diese Zeitintervalle längst; es ist mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Wenn man Gas während einer Zeit beobachten wollte, die k ist im Verhältnis zur Dauer der Zeit zwischen Stößen, würde die Veränderung nicht irreversi sein. Die Irreversibilität in der Gastheorie kom dadurch zustande, daß man die Stoßzahlformel wendet; sie impliziert, daß man endliche Stoßzeit hat. Bei Flüssigkeiten interessiert es zu wissen, groß das Zeitintervall τ ist. Dafür habe ich eine V mutung, die ich gern mitteile — ich möchte ab nicht dafür verantwortlich gemacht werden, wer sie sich als falsch erweist —. Eyring bringt Transporterscheinungen in Flüssigkeiten mit de Zeitintervall in Zusammenhang, die ein Molek braucht, um aus dem Potentialkäfig herauszuko men. Für die Diffusion dürfte das richtig sein. F die Viskosität dürfte das Zeitintervall eine Ro spielen, das ein momentaner Impuls oder ei momentane Energieschwankung braucht, um a dem geordneten Teil der Umgebung eines Molek herauszukommen. Wenn das Molekül durch ein Stoß eine plötzliche Energie-Zu- oder -Abnah erfährt, die sich ungefähr mit Schallgeschwindi keit fortpflanzt, ist zu vermuten, daß das Zeitinte vall ungefähr gleich dem Radius der dritten K ordinationszone dividiert durch die Schallgeschwi digkeit ist.

Umstätter (Berlin): Darüber haben wir m Herrn Eyring in Oxford gesprochen. Er interpr tiert die Andrade-Sheppardsche Gleichung

$$\frac{Q}{RT} = d\ln \eta / d\ln T$$

so, daß er die Größe Q zerlegt in eine temperatu unabhängige Massengröße und in ein Geschwindi keitsquadrat. Und dieses Geschwindigkeitsquadr deutete er früher als Produkt aus einem Amplit denquadrat mal einem Frequenzquadrat — d wäre also eine Eigengeschwindigkeit der Molekül Da die Eigengeschwindigkeit der Teilchen mit d Temperatur wächst, müßte Q auch wachsen. D Experiment zeigt jedoch, daß Q (in Flüssigkeite mit der Temperatur fällt.

Eisenschitz (London): Ich glaube, man h einige Hinweise. Wenn man einfach die therm dynamischen Isochoren auf die Viskosität übe tragen könnte, müßte man die η-T-Kurven bei kon stanter Dichte prüfen. Eine russische Arbeit (B. Verkin und N. S. Rudenko J. exp. u. theo Physik **20**, 523, 1950), in der die Viskosität vo Argon über ein größeres Temperaturintervall b konstanter Dichte aufgenommen wurde, zeigt, da Q auch nicht annähernd konstant ist. In der Theori findet man, daß diese Temperaturfunktion a nähernd, aber auch nur annähernd eine Exponen tialfunktion ist.

Umstätter (Berlin): Das widerspricht auch de Erfahrung. Wenn man nämlich die Steilheiten de Viskosität-Temperatur-Funktion aufträgt, dann ver

ngt die Theorie, daß Q wächst. In Wirklichkeit erläuft die Kurve so, daß im Bereich höherer emperaturen Q kleiner wird. Das Verhalten ist nur klärlich, wenn man unter dieser Geschwindigkeit icht die Eigengeschwindigkeit der Moleküle verteht, sondern die Fortpflanzungsgeschwindigkeit er elastischen Wellen, wenn wir eine der Schallgeschwindigkeit äquivalente Größe (gemeint ist atürlich die Transversalgeschwindigkeit c_t) einetzen.

Eisenschitz (London): Das leuchtet mir sehr viel besser ein. Damit hat man aber die Eyringschen Ideen bereits verlassen.

Umstätter (Berlin): Die Schallgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur ab. Wir haben solche Messungen mit dem Ultraschall-Interferometer gemacht. Und die longitudinale Schallgeschwindigkeit ist ja mit der Transversalgeschwindigkeit über die Poissonsche Querkontraktionszahl verknüpft.

Aus dem Institut Pasteur in Paris

La rhéologie superficielle: un modèle pour les processus d'écoulement des systèmes colloïdaux*)

Par M. Joly

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

Introduction

On ne trouve dans la littérature qu'un nombre relativement réduit de travaux sur la rhéologie des couches monomoléculaires, malgré l'extrême variété des phénomènes que peuvent présenter les films superficiels lors de leur écoulement.

Notre but, dans le présent exposé, est de montrer que les processus d'écoulement qui se manifestent dans les couches monomoléculaires offrent un modèle très satisfaisant pour les comportements rhéologiques de nombreux systèmes volumiques. En particulier, les relations réciproques entre structure et état de mouvement qui caractérisent la rhéologie bidimensionnelle peuvent s'étendre au cas des systèmes à trois dimensions et permettre ainsi d'interprêter un grand nombre de propriétés en apparence anormales des systèmes colloïdaux en écoulement.

Rappelons que la rhéologie superficielle est essentiellement l'étude de l'écoulement des couches monomoléculaires sous l'effet de forces agissant uniquement dans leur plan, en absence de toute composante de tension ou de déformation suivant une direction perpendiculaire à ce plan.

Les bases experimentales et théoriques de la rhéologie superficielle

Lorsqu'une couche monomoléculaire insoluble est étalée à la surface de l'eau, ses groupements polaires sont dirigés vers l'eau et ses parties paraffiniques vers l'air. L'expérience montre (1,2) qu'il ne peut y avoir aucun glissement entre la couche monomoléculaire et l'eau qui lui sert de support; tout se passe comme si toutes les molécules d'eau qui sont au voisinage immédiat des groupements polaires de chaque molécule du film superficiel insoluble étaient rigidement liées à cette molécule. Par suite, les mouvements qu'étudie la rhéologie superficielle ne concernent pas les déplacements des films par rapport à leur support, mais uniquement les déformations de ces films dans leur propre plan. Par exemple, la définition de la viscosité superficielle est la suivante: un petit élément quelconque $dx\ dy$ d'une couche monomoléculaire s'écoulant dans la direction x à la vitesse u (y) est soumis le long de dx, de la part de l'élément de film qui lui est adjacent, à une force égale à $\mu\ du/dy\ dx$; μ est le coefficient de viscosité superficielle(3,4); ses dimensions sont MT^{-1}, et non $ML^{-1}T^{-1}$ comme dans le cas de la viscosité volumique.

Les méthodes de mesure de la viscosité superficielle sont des adaptations bidimensionelles de la viscosimétrie ordinaire. La méthode la plus précise, lorsqu'on a affaire à des couches dont le comportement est newtonien, est l'écoulement à travers un canal capillaire (5—8), méthode dont la sensibilité est considérablement accrue par l'emploi d'un canal flottant (3, 4, 9—12). Dans le cas des viscosités superficielles newtoniennes mais de valeur élevée, une méthode commode est la mesure de l'amortissement d'un anneau qui oscille sur la couche (4, 6, 13—19). Par contre, les viscosimètres superficiels de type Couette (20—22) permettent l'étude de l'écoule-

*) Vortrag, gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

ment non newtonien des couches monomoléculaires. La description et la théorie de tous ces appareils, ainsi que le calcul correspondant de la viscosité superficielle ont été donnés dans d'autres mémoires (3, 16, 21, 23); de nombreux résultats ont été publiés en ce qui concerne les valeurs de la viscosité superficielle des acides gras, des triglycérides, des alcools et des amides à longue chaîne, ainsi que des protéines (9, 11, 12, 16, 23–25).

La théorie de la viscosité proposée par Eyring s'applique très bien aux couches monomoléculaires (26, 27). Elle conduit à la relation

$$sh\ \frac{\mu g \sigma}{2kT} = \frac{g h e^{\frac{\Delta F}{kT}}}{2kT} \qquad [1]$$

où μ est le coefficient de viscosité superficielle, σ l'aire moyenne par molécule dans la couche, g le gradient de vitesse dans la couche, ΔF l'énergie libre d'activation par molécule, T la température absolue, k la constante de Boltzmann et h la constante de Planck. Lorsque l'on a

$$\mu g \sigma \ll 2kT \qquad [2]$$

l'équation [1] se réduit à

$$\mu = \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta F}{kT}} \qquad [3]$$

Pour une substance donnée, ΔF est fonction de σ. Son calcul direct implique la connaissance de la structure de la couche. Ainsi, sommes-nous obligés de rappeler brièvement les données essentielles sur la structure des couches monomoléculaires.

Il est communément admis que l'arrangement des molécules dans un film superficiel fluide correspond à une structure quasicristalline; elles sont à peu près disposées suivant un réseau hexagonal. Il est à noter toutefois que l'on a affaire uniquement à un ordre à petite distance et que, par suite, la maille élémentaire du quasi-réseau n'a pas nécessairement la même taille en tout point du film (28). D'autre part, l'étude systématique des courbes de compression isotherme et des changements de phase dans les couches monomoléculaires conduit à admettre les propositions suivantes:

Les molécules d'une couche monomoléculaire ne peuvent exister que dans un nombre fini d'états d'équilibre stable 1, 2, ..., i–1, i, ... correspondant à une suite discontinue d'états énergétiques et d'aires moléculaires discrètes σ_1, σ_2, ..., σ_{i-1}, σ_i, ... (sauf dans l'état gazeu au-delà de l'aire moléculaire critique), c aires correspondant précisément à cell pour lesquelles apparaissent sur les courb isothermes les divers points de transfo mation des différents ordres (29).

Il en résulte que les aires moléculair mesurées σ, n'ont qu'une significati statistique et correspondent à des mélang de molécules dans des états stables voisin On peut, par suite, écrire

$$\sigma = (1 - x)\sigma_i + x\sigma_{i-1} \qquad [4]$$

x étant le rapport du nombre de molécul dans l'état i – 1 au nombre total de mol cules par cm². De la même façon, l'énerg libre d'activation mesurée (à partir de valeur expérimentale de la viscosité supe ficielle) est une valeur moyenne

$$\Delta F = (1 - x)\Delta F_i + x\Delta F_{i-1} \qquad [5]$$

avec ΔF_{i-1} et ΔF_i les énergies libres d'act vation correspondant aux états i–1 et Il découle de ce qui précède que les courb ΔF (σ) sont des lignes brisées dont l points anguleux correspondent aux poin de transformation successifs du film, ain que cela est montré par l'expérience (30

D'autre part, du fait que les molécul de la couche sont rigidement liées au molécules d'eau du substrat les plus proche la viscosité superficielle que l'on mesure e la viscosité d'un système comprenant couche monomoléculaire insoluble et première couche de molécules d'eau. O peut donc écrire

$$\Delta F = \Delta F_c + \Delta F_{H_2O} \qquad [6]$$

ΔF_c et ΔF_{H_2O} étant les energies libr d'activation du film et de la couche d'ea immédiatement voisine (12, 30). Des rela tions [3] et [6] on déduit

$$\mu_c = \mu e^{\frac{-\Delta F_{H_2O}}{kT}} \qquad [7]$$

μ est donné par l'expérience tandis qu ΔF_{H_2O} peut être calculé directement (1 23, 30). La viscosité superficielle μ e souvent très élevée, mais μ_c, qui corre spond à la couche "privée de son substrat est considérablement plus faible, souven même inférieure à la viscosité volumiqu de la même substance: ceci est dû à l'orien tation des molécules à la surface de l'eau ce qui entraine moins d'enchevêtremen des molécules que dans la masse et de déplacements uniquement perpendiculaire à la direction moyenne des chaînes de molécules (12).

Effets de support et de solvant

La variation de μ en fonction de σ, pour une substance donnée, dépend de l'état physique de la couche. C'est ainsi que la viscosité superficielle apparente des films mésomorphes augmente lorsque l'aire moléculaire décroît, tandis que, pour les films liquides ou gazeux, elle diminue lorsque la densité superficielle augmente (4, 10). Ce comportement en apparence paradoxal est une conséquence de l'équation [6]. En effet, ΔF_e peut être représenté en première approximation (30) par une somme de termes en σ^{-3} et $\sigma^{-3/2}$ tandis que $\Delta F_{H,0}$ croît à peu près linéairement avec σ. Par suite, ι est une fonction décroissante de σ pour les faibles valeurs de σ, et une fonction croissante pour les valeurs élevées. Cela provient de ce que l'effet du substrat entraîné par les molécules du film qui s'écoule est d'autant plus important que la concentration de la couche est plus faible.

Par analogie avec ce comportement des couches monomoléculaires, on peut s'attendre à observer dans les solutions de macromolécules un accroissement relatif de η_{sp}/c aux faibles concentrations. Cette augmentation de la viscosité vient de ce que le solvant qui est lié à chaque molécule en solution intervient dans le processus de viscosité pour une part d'autant plus grande que le système est plus dilué. La viscosité intrinsèque anormalement élevée que présentent de nombreuses solutions colloïdales peut être en partie rattachée à ce phénomène. Ceci expliquerait les écarts entre les résultats relatifs à la dissymétrie des particules obtenus à partir des mésures de viscosité et ceux fournis par d'autres techniques (31—33). Le comportement des polyélectrolytes aux faibles concentrations est probablement en rapport étroit avec de tels effets de solvant. Il semble bien que les effets de charge, de gonflement ou de déroulement des chaînes, qui peuvent être provoqués par l'ionisation consécutive à la dilution, ne sont pas suffisants pour expliquer complètement la forme des courbes $\eta_{sp}\,(c)/c$. En particulier, ces effets ne rendent compte qu'incomplètement de l'existence de pentes négatives, de maximum ou de point d'inflexion sur les courbes de viscosité obtenues avec des substances aussi diverses que l'acide polyacrylique, l'arabate ou le polyacrylate de sodium, les copolymères de styrène et d'acide malonique ou le bromure de polyvinylbutylpyridinium (34—40). D'ailleurs des anomalies de viscosité semblables sont observées avec des systèmes tels que polystyrène-toluène ou polystyrène-acide malonique (41) pour lesquels les effets de charge semblent très peu importants, alors que l'on conçoit aisément des variations de grande amplitude dans la contribution relative du solvant et du soluté dans le processus de viscosité.

L'étude des couches monomoléculaires d'acides gras sur des supports de différents p_H et de diverses compositions salines (11) montre qu'à aire moléculaire et longueur de chaîne constantes la viscosité superficielle croît avec la solubilité des groupements polaires. Il faut s'attendre à un comportement identique pour la viscosité volumique des solutions colloïdales et macromoléculaires. On constate communément que, pour une même concentration pondérale, la viscosité est plus grande dans un bon solvant que dans un mauvais (34, 36, 37, 41—47). Ceci peut être dû en partie au gonflement ou au déroulement des molécules dissoutes, mais aussi, pour une part importante, au fait que, les particules en suspension fixant une quantité plus grande de solvant, leur volume hydrodynamique se trouve accru.

Ecoulement newtonien

Pratiquement, toutes les couches monomoléculaires fluides d'acides gras et de triglycérides sont newtoniennes (11), c'est à dire que leur viscosité μ est indépendante du gradient de vitesse g. Ceci signifie, d'après l'équation [3] que l'energie libre d'activation d'écoulement ΔF ne dépend que du gradient de vitesse et, d'après [5] qu'il en est de même pour x ΔF_{i-1} et ΔF_i.

Il a été montré dans les publications antérieures que ΔF_i peut-être calculé en fonction des énergies d'interaction entre les groupements polaires et entre les groupements non polaires. D'une façon plus précise, ΔF_i comprend deux termes: l'énergie nécessaire pour faire dans le film un trou dans lequel puisse venir se placer une molécule activée voisine; l'énergie nécessaire pour faire passer une molécule d'une position d'équilibre à une place libre voisine. Ce dernier terme se décompose en trois parties: l'énergie nécessaire pour assurer la translation de la molécule, l'énergie correspondant à la déformation locale du quasi-réseau pendant la trans-

lation, et l'énergie de changement de forme d'équilibre stable des molécules au cours de leurs déplacements (29, 30). On trouve finalement:

$$\Delta F_i \cong 7\ W_i\ (r_i) - 5{,}8\ W_{i-k}\ (r_i) \qquad [8]$$

$W_j\ (r_i)$ est la valeur par molécule de l'énergie d'interaction entre une molécule et toutes ses voisines supposées dans l'état j mais à la distance r_i les unes des autres; l'état $i-k$ est un état moléculaire tel que r_{i-k}, soit la plus grande distance réticulaire stable immédiament inférieure au minimum atteint par les distances intermoléculaires au cours du déplacement des molécules. L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées de ΔF_i est très bon (11, 12, 28—30).

De l'équation [8] il résulte que, pour une aire moléculaire donnée, la viscosité superficielle augmente avec l'énergie d'interaction entre les molécules. Il faut s'attendre à un résultat analogue pour la viscosité volumique. Par exemple, pour les mêmes valeurs des températures et des poids moléculaires, l'énergie d'activation et la viscosité sont plus grandes pour le polystyrène que pour le polyisobutylène. C'est pour la même raison que, lorsque la température s'élève, la viscosité des acétates de polyvinyle décroit beaucoup plus vite que ne le prévoit l'équation d'Arrhénius (44).

Il résulte également de l'équation [8] que, dans les états condensés, la viscosité superficielle croît beaucoup plus vite que la concentration superficielle lorsque la pression superficielles augmente (10, 11). Un effet de pression analogue est observé à trois dimensions, dans le cas des alcools par exemple (45).

D'une façon générale, ΔF_ε et μ_ε augmentent lorsque le degré d'ordre s'accroît dans la couche monomoléculaire. Un processus identique a fréquemment lieu dans la masse, par exemple, dans les fibres de viscose (46) ou dans les solutions de savon (47).

Dans le mécanisme de l'écoulement visqueux des couches monomoléculaires, la contribution de la déformation du quasi-réseau et du changement d'état d'équilibre moléculaire est d'autant plus importante que les films sont plus condensés. Un comportement analogue s'observe avec les systèmes volumiques. C'est ainsi que dans les solutions colloïdales concentrées, les perturbations de densité (48) et le mouvement macrobrownien (49, 50) sont le correspondant de la déformation du quasi-réseau, tandis que le mouvement micro-brownien (49, 50) et la compressibilité particulaire (40) sont l'équivalent du changement d'état moléculaire.

Ecoulement non newtonien

Selon la théorie de Eyring, l'écoulement d'une couche monomoléculaire demeure newtonien aussi longtemps que la relation [2] est vérifiée. Or l'expérience montre (21—23) que le comportement non-newtonien a lieu fréquemment dans des conditions expérimentales qui satisfont à l'équation [2]. On est donc obligé d'admettre que l'équation [3] demeure valable mais que c'est ΔF_i qui varie en fonction du gradient de vitesse. Il est à noter qu'une telle variation de l'énergie d'activation avec le gradient de vitesse a été également observée dans la masse pour des hauts polymères (50, 51).

Il a été donné de l'écoulement non newtonien des couches monomoléculaires l'interprétation suivante (23, 52):

Le déplacement d'une molécule dans l'état i, de sa position initiale à une place libre voisine dans une file de molécules parallèle à la direction d'écoulement, provoque un écartement temporaire d'autres molécules dans les files voisines. Pour revenir à leurs positions initiales, ces molécules exigent un certain temps. Si un second déplacement se produit dans la file qui s'écoule avant que les molécules des files latérales n'aient repris leur position d'équilibre initiale, l'énergie d'activation correspondant à un déplacement élémentaire n'est plus ΔF_i mais une quantité plus petite $\Delta F'_i$ telle que

$$\Delta F_i - \Delta F'_i \cong 4\ [W_i\ (r_i) - 1{,}1\ W_{i-k}\ (r_i)] \qquad [9]$$

Si p_i est la probabilité pour qu'une molécule dans l'état i, écartée de sa position initiale par l'écoulement d'une autre molécule dans l'état i, n'ait pas repris sa position normale avant qu'une seconde molécule en écoulement ne l'ait dépassée, l'énergie libre d'activation pour un écoulement élémentaire quelconque est donnée par

$$\Delta F = \Delta F_i - p_i\ (\Delta F_i - \Delta F'_i) \qquad [10]$$

Il en résulte que la viscosité superficielle a pour expression

$$\mu' = \mu\ e^{\frac{-\ p_i\ (\Delta F_i - \Delta F'_i)}{kT}} \qquad [11]$$

avec

$$p_i = e^{-\frac{1}{g\,\tau_i}} \qquad [12]$$

et

$$\tau_i \simeq 0{,}94\, r_i \sqrt{\frac{2\pi\, m}{k\,T}}\, e^{\frac{W_{i-k}\,(0{,}94\, r_i)}{k\,T}} \qquad [13]$$

m étant la masse d'une molécule du film. On constate un accord quantitatif très satisfaisant entre ces équations et les résultats expérimentaux (23). Dans quelques cas (avec l'octadécanol normal par exemple) la viscosité superficielle est très élevée pour les faibles valeurs du gradient de vitesse, mais dès que g n'est plus petit, μ devient très faible et pratiquement independant de gradient de vitesse (21). En effet, puisque τ_i est très grand, p_i est voisin de 1 pour toute valeur de g pas trop petite et, d'après la relation [10], on a $\Delta F \simeq \Delta F'_i$. Ainsi, le fait que μ ne varie pas dans un large domaine de gradient de vitesse n'implique pas que l'écoulement soit newtonien pour toute valeur du gradient de vitesse. Il est à signaler que de tels comportements pseudo-newtoniens sont également connus à trois dimensions (53).

D'une façon générale, dans tous les cas où l'écoulement non newtonien est observé pour des couches monomoléculaires, les énergies d'interactions sont élevées et les déformations du quasi-réseau importantes. Il en résulte que le temps de relaxation τ_i est grand. Ainsi, la décroissance de μ lorsque g augmente n'est pas due à quelque processus d'orientation ou de désenchevêtrement des particules, comme cela se produit souvent dans les solutions colloïdales, mais simplement aux valeurs élevées des temps de relaxation qui correspondent aux perturbations provoquées par l'écoulement dans la structure du quasi-réseau. Le caractère non-newtonien de l'écoulement se trouve lié à la diminution de l'état d'ordre dans un système initialement très ordonné, et non à l'accroissement du degré d'ordre dans une distribution au hasard comme cela se produit dans les processus d'orientation des particules.

Il faut s'attendre à observer des processus identiques dans les systèmes volumiques lorsque les interactions entre molécules ou particules sont suffisamment intenses pour provoquer, au repos, une organisation notable du milieu. Il semble bien que de tels processus soient en cause, concurrement avec les mécanismes d'orientation et de désenchevêtrement, dans l'écoulement anormal des solutions diluées d'acide thymonucléique (54). L'interprétation de l'écoulement non newtonien par la perturbation dynamique d'une structure est plus facilement acceptée dans le cas des systèmes concentrés (55, 56). C'est ainsi que, récemment, a été proposée une théorie qui décrit l'écoulement non newtonien comme une transformation ordre-désordre (57). Il semble d'ailleurs difficile d'expliquer le comportement des solutions de savon (47), des suspensions de sphères (58, 59) ou de particules globulaires (60, 61), autrement que par des perturbations durables de la structure du système en écoulement. Notre point de vue est tout à fait en accord, par exemple, avec les effets de perturbations de densité et de fréquence d'interaction ou de collision (8) que l'on observe dans les suspensions de sphères de verre; il permet également de comprendre les relations que l'on remarque entre la viscosité des solvants et le type d'écoulement de ces systèmes (62).

La thixotropie est un cas extrême d'écoulement non newtonien caractérisé par une chute rapide de la viscosité dans un étroit domaine de gradient de vitesse, et surtout par une plus ou moins rapide restitution au repos des propriétés initiales. Par contre, la rigidité statique de nombreux systèmes thixotropes n'implique pas de processus d'écoulement particulier. Il faut s'attendre à ce que les couches monomoléculaires soient thixotropes lorsque le temps de relaxation τ_i est grand, par exemple avec les alcools ou les amides à chaînes longues (21, 23), et surtout lorsque dans ΔF_i le terme de déformation de réseau est dominant. On a vu plus haut que, dans ce cas, dès que g n'est plus très petit, on peut avoir affaire à un régime pseudo-newtonien. En effet, dans le cas d'un écoulement stationnaire, aussi bien en couche que dans la masse, il s'établit un équilibre dynamique entre la destruction de la structure sous l'effet du mouvement et son rétablissement spontané (63); si un tel équilibre structural demeure sans changement notable dans un domaine de gradient assez vaste, ΔF y sera pratiquement constant et le système paraîtra newtonien bien qu'il ait montré de la thixotropie. Ce point de vue est assez voisin de celui qui est à la base de la théorie qui a été proposée pour la thixotropie des systèmes volumiques

sous le nom de théorie des impulsions (64, 65). Il est à remarquer que les deux théories conduisent à la possibilité de forces ou de couples de cisaillement indépendants du gradient de vitesse (ce qui correspond à la constance du produit viscosité · gradient). Un tel comportement a été observé aussi bien avec des solutions concentrées de savon (47) qu'avec des couches monomoléculaires (21, 22).

Une autre conséquence de la déformation du quasi-réseau lors de l'écoulement est l'apparition d'une pression qui tend à dilater la couche monomoléculaire. Il en résulte que, lorsque certains films non newtoniens sont maintenus à surface constante au cours de leur écoulement laminaire, on peut observer un accroissement de la pression superficielle lorsque le gradient de vitesse augmente (22, 23, 52), ce qui constitue un modèle bidimensionnel de l'effet Weissenberg (66, 67). Pareillement, si un tel film en écoulement est maintenu sous pression superficielle constante, on observe une dilatance superficielle, c'est-à-dire l'accroissement avec g de l'aire monomoléculaire apparente (22, 23). Si la concentration de la couche monomoléculaire étudiée est telle que l'aire moléculaire est égale à σ_i lorsque le film est immobile, l'aire moléculaire apparente σ devient lors du mouvement

$$\sigma = (1 + 0{,}07\, p_i)\, \sigma_i \qquad [14]$$

p_i étant donné par l'équation [12]. Un mécanisme analogue semble valable dans le cas de la dilatance volumique que l'on observe avec des substances plus ou moins hétérogènes telles que les bitumes (68); il est d'ailleurs aisément conciliable avec le modèle macroscopique qui a été donné pour ces phénomènes (69).

Edification d'une structure par l'écoulement

Lors de l'écoulement des couches monomoléculaires, ainsi que nous l'avons vu, le déplacement d'une molécule dans l'état i provoque l'écartement de molécules voisines de leurs positions d'équilibre. Cette déformation du quasi-réseau a pour conséquence que la distance entre deux files adjacentes de molécules passe localement de $0{,}866 r_i$ à $0{,}94 r_i$ (r_i étant la distance réticulaire pour la couche au repos). Il en résulte également, pour les molécules en mouvement, une transition temporaire de l'état i à l'état $i - k$.

Or, par suite des fluctuations dues à l'agitation thermique, il peut arriver qu'une molécule perturbée, au lieu de revenir à l'état initial i correspondant à la distance intermoléculaire r_i, s'agrège avec ses voisines, par condensation locale, dans l'état $i - k$ pour lequel la distance intermoléculaire stable est r_{i-k}. La probabilité d'un tel processus (22, 23) est

$$\pi_i = e^{-\frac{W_{i-k}(r_{i-k}) - W_{i-k}(0{,}94\, r_i)}{W_{i-k}(0{,}94\, r_i) - W_i(r_i)}} \qquad [15]$$

et la probabilité pour que la molécule considérée demeure dans l'état $i - k$ pendant un temps $1/g$ est

$$\varphi_i = e^{-\frac{1}{g\, t_i}} \qquad [16]$$

avec

$$t_i \simeq r_{i-k} \sqrt{\frac{2\pi m}{k\, T}}\, e^{\frac{W_{i-k}(r_{i-k})}{k\, T}}. \qquad [17]$$

On en déduit (23) que si toutes les molécules sont, au repos, dans l'état i, après avoir été soumises pendant un temps t au gradient de vitesse g, la proportion de molécules passées à l'état $i - k$ est

$$z(t) = \pi_i\, \varphi_i\, \frac{[\varphi_i (1 - \pi_i)]^{gt} - 1}{\log \varphi_i (1 - \pi_i)} \qquad [18]$$

Il résulte donc du processus considéré que la «composition» de la couche monomoléculaire est modifiée par son écoulement (22); le film en mouvement laminaire présente une évolution vers des états plus condensés. Du fait de cette formation d'agrégats, tout se passe comme s'il se produisait un changement d'état physique de la couche monomoléculaire. Ce changement de phase se manifeste par une diminution de l'aire moléculaire apparente mesurée sous pression superficielle constante (22, 23). Cette variation d'aire est donnée par

$$\sigma = (1 + 0{,}07\, p_i)\, \sigma_i + \pi_i\, \varphi_i \frac{[\varphi_i (1 - \pi_i)]^{gt} - 1}{\log \varphi_i (1 - \pi_i)} [\sigma_{i-k} - (1 + 0{,}07\, p_i)\, \sigma_i]. \qquad [19]$$

Selon que les formes moléculaires i et $i - k$ seront miscibles ou non, on observera un changement de phase d'ordre supérieur ou de premier ordre provoqué par l'écoulement (29). D'une façon générale, dans de tels systèmes, l'ordre à petite distance s'étend et, parfois, se transforme en un ordre à grande distance par formation d'une structure plus compacte. Ainsi

dans certains cas, des plages solides macroscopiques apparaissent sur la surface, par exemple, avec l'alcool cetylique ou l'amide stéarique (22, 23). Lorsque le changement de phase «dynamique» provoqué par l'écoulement est d'ordre supérieur, il se manifeste aussi par un accroissement considérable de la viscosité au cours de l'écoulement (21). En effet (22, 23), par suite du changement continu de «composition» du film, ΔF_i est remplacé par:

$$\Delta F = \Delta F_i - p_i\,(\Delta F_i - \Delta F'_i) + \pi_i\,\varphi_i \frac{[\varphi_i\,(1-\pi_i)]^{gt} - 1}{\log \varphi_i\,(1-\pi_i)}\,[\Delta F_{i-k} - \Delta F_i + p_i\,(\Delta F_i - \Delta F'_i)] \quad [20]$$

Ce processus bidimensionnel d'accroissement de la viscosité sous l'action de l'écoulement est équivalent à la rhéopexie observée avec certains systèmes volumiques. D'ailleurs, le mécanisme d'accroissement de viscosité lorsque le gradient de vitesse augmente dans les systèmes rhéopexiques semble également en étroite relation avec un processus de changement de phase microscopique ou macroscopique provoqué par l'écoulement. C'est les cas, par exemple, de la rhéopexie des solutions diluées de nitrocellulose dans l'acétate de butyle (80).

La corrélation entre la structure et les conditions de mouvement est, du reste, bien établie maintenant (56, 58, 70, 71). Par exemple, son importance dans la formation et la stabilité des films est tout à fait certaine (72). Le changement d'état physique d'un système qui s'écoule est souvent facile à observer. C'est par exemple le cas des mélanges amidon-benzène (73) ou des solutions de savon (47). La diminution de volume qui accompagne l'accroissement du degré d'ordre au cours de l'écoulement est parfois considérable (74). D'ailleurs, l'effet du mouvement sur la formation des agrégats, qui avait été montré dès 1918 par Smoluchowsky (75), a été l'objet d'études méthodiques (76—79). La formation plus ou moins temporaire d'agrégats sous l'effet du mouvement est spécialement évidente dans le cas de la précipitation par écoulement des protéines (81) et, plus généralement, dans tous les systèmes présentant de la turbidité dynamique (81—84), phénomène dont une théorie élémentaire a été récemment proposée (85).

Considérations générales et conclusions

Il résulte de tout ce qui précède que, lors de l'écoulement d'une couche monomoléculaire, l'existence d'un gradient de vitesse dans le plan de cette couche tend simultanément à désorganiser la structure existante et à en provoquer l'édification d'une nouvelle d'ordre plus élevé. L'un ou l'autre de ces processus antagonistes prédomine selon les valeurs relatives du gradient de vitesse et des énergies d'interaction entre les molécules, et aussi selon les traitements rhéologiques antérieurs du film considéré. Il s'en suit que, lorsque g ou t augmentent, il peut arriver que l'on observe successivement un comportement non newtonien ou thixotropique, puis de la rhéopexie et enfin à nouveau de la thixotropie.

Pour des raisons analogues, des successions semblables de comportements peuvent être observées lors de l'écoulement de systèmes volumiques. La succession de comportements thixotropiques et rhéopexiques est fréquente dans les suspensions (86, 87). C'est la superposition de deux tels processus moléculaires qui explique le minimum des courbes η (g) dans des solutions de hauts polymères (88, 89) ou dans certains liquides organiques (88). Une même explication est valable pour les variations, en fonction du gradient de vitesse ou de la fréquence, de la viscosité et de la rigidité dynamiques des solutions visco-élastiques (90—92). Pareillement, dans le cas de la turbidité dynamique, un système transparent au repos et à faible gradient de vitesse peut devenir trouble pour les valeurs moyennes du gradient de vitesse et à nouveau transparent pour les très grands gradients (81) selon que les agrégats sont préférentiellement formés ou détruits par l'action de l'écoulement.

Au lieu que se manifestent dans l'ensemble d'une couche monomoléculaire en écoulement des comportements successifs differents selon les valeurs de g ou de t, il peut se produire que des hétérogénéités de structure ou des discontinuités de gradient de vitesse apparaissent en différents endroits du film par suite des processus moléculaires analogues à ceux qui ont été précedemment décrits. Par exemple, certaines portions du film en écoulement peuvent devenir plus visqueuses tandis que d'autres deviennent plus fluides. Une telle modification peut progresser, dans certains cas, jusqu'à ce que toute la couche soit transformée en un film rigide, à l'exception d'une étroite zone très fluide le long de la partie mobile du viscosimètre (21, 23). On

a là l'équivalent à deux dimensions de ce qui est assez fréquemment observé dans la masse avec des systèmes tels que des suspensions de sphères de verre (48). On est en présence d'un modèle superficiel de ce qui est communément désigné en rhéologie volumique sous le nom d'effet de paroi dans l'écoulement laminaire (93); c'est très exactement le correspondant à deux dimensions du phénomène que les auteurs anglo-saxons appelent «plug-flow» (94, 95).

Ainsi, la rhéologie superficielle nous a donné la possibilité de développer, à partir d'une base expérimentale précise, un modèle simple de processus d'écoulement qui permet de décrire quantitativement la totalité des comportements rhéologiques des couches monomoléculaires à partir des seules données de leur structure moléculaire. Les grandes lignes de cette conception sont: 1°) le transport, par le film, de molécules du support liquide qui sont rigidement liées à chaque molécule de la couche monomoléculaire en écoulement; 2°) la déformation de la structure du quasi-réseau constitué par la couche monomoléculaire, déformation dont la vitesse de relaxation détermine le caractère newtonien ou non newtonien de l'écoulement; 3°) les changements de phase à l'échelle microscopique ou macroscopique provoqués par l'écoulement et qui sont à l'origine de phénomènes tels que la rhéopexie, la turbidité dynamique et les effets de paroi. Ces trois types de processus sont corrélatifs et simultanés.

Nous avons vu que ces conceptions s'étendent sans difficulté à l'écoulement des systèmes volumiques et qu'elles permettent d'introduire une réelle unité dans les interprétations des comportements rhéologiques très variés présentés par les systèmes colloïdaux. Ces considérations montrent en particulier que presque toutes les anomalies d'écoulement de ces systèmes sont la conséquence de l'interaction réciproque qu'il y a entre structure et gradient de vitesse.

Le modèle structural proposé nous a permis de donner une interprétation qualitative d'un très grand nombre de comportements rhéologiques de systèmes volumiques. Il ne semble pas qu'il y ait des difficultés de calcul insurmontables pour étendre à trois dimensions les calculs qui ont été développés pour deux dimensions. On peut, par suite, espérer que, dans un avenir proche, une description quantitative précise des processus d'écoulement des systèmes colloïdaux pourra être effectuée uniquement à partir des données relatives à leur structure moléculaire et sans avoir recours à des équivalences mécaniques macroscopiques plus ou moins arbitraires.

Zusammenfassung

Eine quantitative Beschreibung aller rheologischen Eigenschaften der monomolekularen Oberflächenschichten kann von der bestimmten Kenntnis der Struktur und der intermolekularen Wechselwirkungen der Oberflächenfilme her gegeben werden. Es ist möglich, zum Beispiel, alle Eigentümlichkeiten des newtonschen oder nichtnewtonschen Verhaltens sowie der Thixotropie und der Rheopexie in Abhängigkeit von dem Geschwindigkeitsgradienten und der Fließdauer zu berechnen, wenn man die isotherme Kurve Oberflächenspannung — Oberflächenkonzentration ebenso wie die Kettenlänge der Moleküle des Oberflächenfilms kennt. Aber die molekulare Struktur selbst ist in starkem Maße vom Bewegungszustand des Systems abhängig; Struktur und Fließzustand erscheinen als korrelative Vorgänge.

Gleiche Betrachtungen können natürlich auf dreidimensionale Systeme angewendet werden. Infolgedessen kann man eine allgemeine, aber nur qualitative Erklärung von zahlreichen rheologischen Besonderheiten der kolloiden Systeme erreichen. Die Grundlagen dieser Darstellung sind 1. die Übertragung von Molekülen des Lösungsmittels, die an die kolloiden Partikel fest gebunden werden; 2. die Verformung der Quasi-Netzstruktur des fließenden Systems und die entsprechende Relaxation; 3. die mikroskopischen (oder makroskopischen) Phasenumwandlungen, die durch das Fließen verursacht werden.

Verschiedene Beispiele von unregelmäßigem Fließverhalten werden von dieser gegenseitigen Wechselwirkung zwischen Struktur und Strömungszustand aus gedeutet.

Biographie

1) Mérigoux, R., C. R. Acad. Sci. **202**, 2049 (1936); **203**, 848 (1936) und **205**, 115 (1937).

2) Schulman, J. H. und T. Teorell, Trans. Faraday Soc. **34**, 1337 (1938).

3) Joly, M., J. Physique **8**, 471 (1937) und **9**, 344 (1938).

4) Joly, M., Kolloid-Z. **89**, 26 (1939).

5) Harkins W. D. und R. J. Myers, Nature **140**, 465 (1937).

6) Myers, R. J. und W. D. Harkins, J. Chem. Phys. **5**, 601 (1937).

7) Harkins, W. D. und J. G. Kirkwood, Nature **141**, 38 (1938).

8) Harkins, W. D. und J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **6**, 53 und 298 (1938).

9) Dervichian, D. G. und M. Joly, C. R. Acad. Sci. **204**, 1318 (1937); **206**, 326 (1938); **208**, 1488 (1939).

10) Dervichian, D. G. und M. Joly, J. Physique **10**, 375 (1939).

11) Joly, M., J. Chim. Phys. **44**, 206, 213 (1947).

12) Joly, M., Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1949).

13) Langmuir, I., Science **84**, 378 (1936).

14) Langmuir, I. und V. J. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 3400 (1937).

15) Trapeznikov, A. A., Acta Phys. Chem. URSS 0, 65 (1939); **29**, 533 (1944).
16) Joly, M., J. Chem. Phys. **36**, 285 (1939).
17) Trapeznikov, A. A., C. R., Acad. Sci.URSS 30, 321 (1941).
18) Pouradier, J., J. Chim. Phys. **46**, 627 (1949).
19) Isemura, T. und K. Hamaguchi, Mem. Inst. Ind. Res. **9**, 134 (1952).
20) Fourt, L. und W.D. Harkins, J. Phys. Chem. 42, 897 (1938).
21) Chaminade, R., D. G. Dervichian und M. Joly, J. Chem. Phys. **47**, 883 (1950).
22) Joly, M., C. R. 2ème Réunion Chim. Phys. Paris 1952) 477.
23) Joly, M., Kolloid-Z. **126**, 35 (1952).
24) Joly, M., Biochem. Biophys. Acta. **2**, 624 1948).
25) Joly, M., Surface chemistry (London 1949) 157.
26) Ewell, R. H. und H. Eyring, J. Chem. Phys. 5, 726 (1937).
27) Moore, W. J. und H. Eyring, J. Chem. Phys. 6, 391 (1938).
28) Joly, M., Surface Chemistry (London 1949) 37.
[29) Joly, M. J., Colloid Sci. **5**, 49 (1950).
[30) Joly, M., J. Physique **7**, 83, 112 (1946).
31) Mitchell, R. F., Biochim. Biophys. Acta. **9**, 430 (1952).
32) Scheraga, H. A. und L. Mandelkern, J. Amer. Soc. **75**, 179 (1953).
33) Ogston, A. G., Trans. Far. Soc. **49**, 1481 (1953).
34) Markowitz, H. und C. E. Kimball, J. Coll. Sci. **5**, 115 (1950).
[35) Aten, A. H. W., J. Chem. Phys. **16**, 636 (1948).
36) Basu, S., P. Ch. Dasgupta und A. K. Sircur, J. Coll. Sci. **6**, 539 (1951).
37) Ferry, J. D., D. C. Udy, F. C. Wu, G. E. Heckler und D. B. Fordijce, J. Coll. Sci. **6**, 429 (1951).
38) Fuoss, R. M., Disc. Far. Soc. **11**, 125 (1951).
39) Kern, W., Z. Phys. Chem. A. **181**, 283 (1938).
40) Weissberg, S. G., R. Simba und S. Rothman, J. Res. Nat. Bur. Stand. **47**, 298 (1951).
41) Jenckel, E. und G. Rehage, Makromol. Chem. **6**, 243 (1951).
42) Fox, T. G. und P. J. Flory, J. Phys. Chem. **53**, 197 (1947); **55**, 221 (1951).
43) Alfrey, T., J. Coll. Sci. **2**, 99 (1947).
44) Scheele, W., Kolloid-Z. **115**, 113 (1949).
45) Bridgman, P. W., J. Coll. Sci. **2**, 7 (1947).
46) Horio, M., S. Orrogi, C. Nakayama und K. Yamamoto, J. Appl. Phys. **22**, 966 (1951).
47) Dervichian, D. G., M. Joly und R. S. Titchen, C. R. 2ème Réunion Chim. Phys. (Paris 1952) 152.
48) Vand, V., J. Phys. Coll. Chem. **52**, 277, 300 (1948).
49) Kuhn, W., Z. Phys. Chem. B. **42**, 1 (1939).
50) Scheele, W. und T. Timm, Kolloid-Z. **116**, 129 (1950); **120**, 103 (1951).
51) Scheele, W., N. Ellerbrock und I. Friedrich, Kolloid-Z. **114**, 73 (1949).
52) Joly, M., J. Physique **11**, 171 (1950).
53) Voet, A. und L. R. Suriani, J. Coll. Sci. **6**, 155 (1951).
54) Alexander, P. und S. F. Hitch, Biochim. Biophys. Acta. **9**. 229 (1952).
55) Simha, R., J. Appl. Phys. **23**, 1020 (1952).
56) Reiner, M., Proc. 1st Intern. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
57) Mack, C., J. Appl. Phys. **19**, 1082 (1948); **20**, 223 (1949).
58) Williams, P. S., Disc. Faraday Soc. **11**, 47 (1951).
59) Evenson, G. F., S. G. Ward und R. L. Whitmore, Disc. Faraday Soc. **11**, 11 (1951).
60) Krieger, I. M. und S. H. Maron, J. Coll. Sci. **6**, 528 (1951).
61) Maron, S. H., B. P. Madow und I. M. Krieger, J. Coll. Sci. **6**, 585 (1951).
62) Robinson, J. V., J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1042 (1949); **55**, 455 (1951).
63) Braune, H. und I. Richter, Kolloid-Z. **113**, 20 (1949).
64) Goodeve, C. F., Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939).
65) Goodeve, C. F., Proc. 1st. int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
66) Weissenberg, K., Nature **159**, 310 (1947).
67) Schreck, C. und R. Wille, Kolloid-Z. **126**, 98 (1952).
68) Lee, A. R. und A. H. D. Markwick, J. Soc. Chem. Ind. **56**, 146 (1937).
69) Andrade, E. N. da C. und J. W. Fox, Proc. Phys. Soc. B. **62**, 483 (1949).
70) Müller, F. H., Kolloid-Z. **112**, 1 (1949)
71) Joly, M., in Frey-Wissling, Deformation and flow in biological systems (Amsterdam 1952) 511.
72) Thiele, H. und H. Lamp, Kolloid-Z. **129**, 25 (1952).
73) Sato, K., Science (Japan) **13**, 165 (1943).
74) Weissenberg, K., Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
75) Smoluchowski, Z. Phys. Chem. **92**, 139 (1918).
76) Mason, S. G., Pulp. Paper Mag. Can. **51**, 93 (1950).
77) Hubley, C. E., A. A. Robertson und S. G. Mason, Can. J. Res. B. **28**, 770 (1950).
78) Manley, R. S. J. und S. G. Mason, J. Coll. Sci. **7**, 354 (1952).
79) Mason, S. G. und B. J. Trevelyan, J. Coll. Sci. **6**, 354 (1951).
80) Fensom, D. und J. H. Greenblatt, Can. J. Res. B. **26**, 215 (1948).
81) Joly, M. und E. Barbu, Bull. Soc. Chim. Biol. **32**, 908 (1950).
82) Vorlander, D. und P. Specht, Z. Phys. Chem. A, **178**, 93 (1936).
83) Joly, M., Biochim. Biophys. Acta. 8, 134, 245 (1952).
84) Kahler, H., B. J. Llyod und M. Eden, J. Phys. Chem. **56**, 768 (1952).
85) Joly, M., Kolloid-Z. **126**, 77 (1952).
86) Mardles, E. W. J. und A. de Waele, J. Coll. Sci. **6**, 42 (1951).
87) Umstätter, H., Kolloid-Z. **126**, 108 (1952).
88) Schnurman, R., Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
89) Davies, C. N., Proc, 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).
90) Van Vazer, J. R. und H. Goldberg, J. Appl. Phys. **18**, 207 (1947).
91) Smith, L.T., J. D. Ferry und F.W. Schremp, J. Appl. Phys. **20**, 144 (1949).
92) Philippoff, W., Phys. Z. **35**, 884, 900 (1934).
93) Toms, B. A., J. Coll. Sci. **4**, 512 (1949).
94) Scott Blair, C. W. und E. M. Crowther, J. Phys. Chem. **33**, 321 (1929).
95) Blott, J. F. T. und W. B. Bonnor, Proc. 1st. Int. Rheol. Congress (Amsterdam 1948).

Aus dem Zentralen Laboratorium T.N.O., Delft, Holland

Viskoelastisches Deformationsverhalten und molekulare Prozesse*)

Von F. Schwarzl

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

1. *Einleitung*

Das viskoelastische Deformationsverhalten läßt sich bestimmen durch eine Messung des „Elastizitätsmoduls", der im allgemeinen sowohl von der Zeit wie von der Temperatur abhängig wird. Eine solche Messung kann geschehen durch einen Kriechversuch, durch einen Spannungsrelaxationsversuch oder durch Schwingungsmessungen. Im Kriechversuch mißt man die Deformation als Funktion der Zeit unter konstanter Spannung und erhält so, per Einheit von Spannung gemessen, die Kriechfunktion $J(t)$. Bei der Spannungsrelaxation mißt man das Abklingen der Spannung als Funktion der Zeit unter konstanter Deformation und erhält, per Einheit von Deformation, die Relaxationsfunktion $G(t)$. Schwingungsmessungen liefern den dynamischen Modul als Funktion der Kreisfrequenz ω, entweder als Realteil des dynamischen Moduls $G'(\omega)$ (der Teil der Spannung, der in Phase ist mit der Deformation) oder als Imaginärteil des dynamischen Moduls $G''(\omega)$ (der Teil der Spannung, der eine Phasendifferenz von 90 Graden mit der Deformation hat). Vielfach mißt man bei Schwingungsexperimenten auch direkt die Dämpfung $tg\ \delta$, die gleich dem Quotienten G''/G' ist.

An einer Stelle, wo die charakteristischen Größen $J(t)$, $G(t)$, $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ eine Änderung erfahren, das ist in der Nachbarschaft einer Relaxationszeit τ, erhalten wir in einer logarithmischen Zeit- bzw. Frequenzachse das Bild von Abb. 1. Die Kriechfunktion $J(t)$ zeigt einen Übergang zu größeren Werten in der Umgebung der Relaxationszeit $t = \tau$, die Relaxationsfunktion $G(t)$ zeigt dort einen Übergang zu niederen Werten. Wenn wir die Kreisfrequenz identifizieren mit der reziproken Zeit, können wir auch die dynamischen Größen in derselben Figur betrachten. Der Realteil des dynamischen Moduls $G'(\omega)$ zeigt bei der Relaxationsfrequenz $\omega = 1/\tau$ einen Abfall, und der Imaginärteil $G''(\omega)$ besitzt dort ein Maximum.

Es folgt nun aus dem Superpositionsprinzip von Boltzmann**), daß man mit Hilfe jeder der direkt meßbaren Funktionen J, G, G' oder G'', wenn diese für alle Zeiten oder alle Frequenzen bekannt ist, die übrigen Größen berechnen kann (1). So läßt sich z. B. durch eine Relaxationsmessung das Resultat einer Schwingungsmessung oder eines Kriechversuches voraussagen. Folglich könnte man das mechanische viskoelastische Verhalten durch Angabe einer phänomenologischen Größe wie z. B. der Relaxationsfunktion, gemessen in einem möglichst großen Zeitbereich, beschreiben.

Neben diesen unmittelbar meßbaren Größen werden jedoch auch noch zwei andere Funktionen der Zeit zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens benützt, die mechanischen Spektren. Das Relaxationsspektrum $L(t)$ ist besonders zur Beschreibung des Spannungsverhaltens unter vorgegebener Deformation geeignet, das Retardationsspektrum $M(t)$ zur Beschreibung des Deformationsverhaltens unter vorgegebener Spannung. Wir beschränken uns in der nachfolgenden Betrachtung auf das Relaxationsspektrum, die Theorie des Retardationsspektrum ist vollkommen analog aufzubauen durch Umtauschen von Spannung und Deformation. Das Relaxationsspektrum ist nicht direkt meßbar, sondern muß berechnet werden aus der Relaxationsfunktion oder aus dem dynamischen Modul mit Hilfe einer der Gleichungen

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t/\tau}\, L(\tau)\, d\ ln\ \tau \qquad [1]$$

*) Vortrag gehalten auf dem Herbert Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

**) Wir betrachten in der vorliegenden Arbeit nur das lineare viskoelastische Deformationsverhalten, gekennzeichnet durch die Gültigkeit des Superpositionsprinzipes von Boltzmann. Das beschränkt die Anwendung auf Spannungsbereiche, die klein genug sind, um Proportionalität zwischen Spannungen und Verformungen zu gewährleisten.

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} L(\tau)\, d \ln \tau \qquad [2]$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} L(\tau)\, d \ln \tau \qquad [3]$$

Die mechanischen Spektren haben in den letzten Jahren eine große Bedeutung erhalten, sowohl für die rein phänomenologische Beschreibung als auch insbesondere für die molekulare Deutung der Relaxationserscheinungen. Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, eine Anzahl Fragen zu behandeln, die in direkter Beziehung zu den mechanischen Spektren stehen, wie

1. die molekulare Bedeutung der mechanischen Relaxationserscheinungen,
2. die thermodynamische Bedeutung mechanischer Spektren,
3. die Meßbarkeit mechanischer Spektren und das Auflösungsvermögen mechanischer Messungen.

2. *Die molekulare Deutung mechanischer Relaxationserscheinungen*

Über die molekulare Bedeutung mechanischer Relaxationserscheinungen können wir lediglich qualitative Aussagen machen. Betrachten wir, zurückgreifend auf Abb. 1, den Fall von Schwingungsmessungen. Dann ist das Auftreten eines Relaxationsprozesses gekennzeichnet durch die Abnahme des (Realteils des) dynamischen Moduls G' in der Umgebung der Relaxationsfrequenz und durch ein Maximum in der Dämpfung oder in G''. Zu jedem solchen Relaxationsprozeß gehört dann eine bestimmte molekulare Bewegung, die diese Relaxation erzeugt, der „relaxationserzeugende Elementarprozeß". Bei Frequenzen größer als die Relaxationsfrequenz findet die Molekularbewegung nicht statt und hat darum

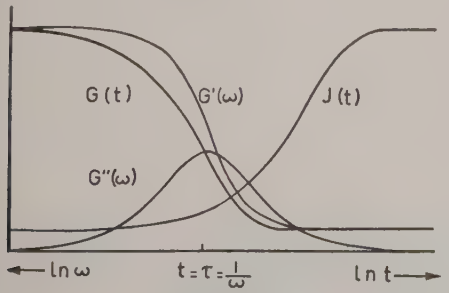


Abbildung 1

keinen Anteil am Deformationsmechanismus. Deshalb ist der Modul dort hoch und die Größe G'' (die ein Maß darstellt für die Energiedissipation des molekularen Prozesses pro Periode) ist niedrig. Im Übergangsbereich beginnt die Molekularbewegung einen Beitrag zum Deformationsmechanismus zu geben, daher das Absinken des Moduls. Gleichzeitig erfordert die Molekularbewegung im Übergangsbereich noch eine hohe Energiedissipation, daher das Maximum in der Dämpfung. Bei Frequenzen kleiner als die Relaxationsfrequenz nimmt der Elementarprozeß vollständig am Deformationsmechanismus teil und veranlaßt dort einen niederen Modul, und, da die Bewegung leicht vonstatten geht, auch eine niedere Energiedissipation.

Die Situation ist hier ähnlich wie in der Theorie der spezifischen Wärmen, wo jede „auftauende" Molekularbewegung einen Beitrag gibt zur inneren Energie des Materials. Die Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur wird dann vergleichbar mit der Abnahme des Moduls mit abnehmender Frequenz, jedoch bleibt ein wesentlicher Unterschied bestehen: Die spezifische Wärme ist eine reine Gleichgewichtserscheinung, das viskoelastische Deformationsverhalten ein irreversibler zeitabhängiger Prozeß. Eine strenge molekulare Behandlung der Relaxationserscheinungen kann dann auch nicht mit den Methoden der Statistik geschehen, sondern erfordert eine kinetische Behandlungsweise, von deren Möglichkeit wir in den meisten Fällen noch weit entfernt sind.

Zur molekularen Deutung werden wir darum versuchen, das gemessene Relaxationsverhalten so scharf wie möglich zu analysieren und die relaxationserzeugenden Elementarprozesse herauszuschälen. Wir interessieren uns in erster Linie für die Anzahl verschiedener auftretender Prozesse, die charakteristischen Relaxationszeiten, die Anteile der Prozesse am gesamten Deformationsmechanismus. Selbstverständlich kann man auch aus der Abnahme des Moduls oder aus den Dämpfungsmaxima auf die Elementarprozesse schließen, aber der geeignetste Weg hierzu ist die Bestimmung des Relaxationsspektrums. Das Spektrum besitzt nämlich an allen Stellen Maxima, wo ein Relaxationsprozeß auftritt, und diese Maxima sind wesentlich schärfer als Maxima in der Dämpfung oder in der Steigung des Moduls. Das Relaxationsspektrum garantiert darum die schärfste

Lokalisierung der relaxationserzeugenden Elementarprozesse in der logarithmischen Zeitachse, die theoretisch überhaupt möglich ist und ist daher auch die schärfste mögliche Trennungsmethode verschiedener Elementarprozesse.

3. *Thermodynamische Deutung mechanischer Spektren*

Eine Deutung der mechanischen Spektren kann gefunden werden auf Grund einer thermodynamischen Betrachtungsweise der Relaxationserscheinungen, die zuerst in sehr allgemeiner Form durch Meixner (2) gegeben wurde und dann durch Staverman und Schwarzl (3) besonders auf das viskoelastische Deformationsverhalten angewandt wurde.

In einem isothermen Relaxationsexperiment nimmt die Spannung dauernd ab, trotzdem die äußeren Parameter wie Deformation und Temperatur konstant gehalten werden. Das beweist, daß der Zustand des relaxierenden Systems durch die äußeren Parameter noch nicht eindeutig festgelegt ist, sondern noch die Kenntnis einer Anzahl innerer Parameter $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \ldots$ erfordert. Diese inneren Parameter beschreiben die Molekularbewegungen, die sich während der Spannungsrelaxation im Material abspielen, also den Ablauf der relaxationserzeugenden Elementarprozesse.

Wählen wir die Parameter ξ so, daß sie den Ablauf der einfachsten Molekularbewegungen beschreiben, und setzen wir im Gleichgewichtszustand den Wert aller ξ gleich null, dann ist die Größe der inneren Parameter ein Maß für die Abweichung aus dem Gleichgewichtszustand, die ursprünglich dadurch entsteht, daß die Probe im Zeitpunkt $t = 0$ plötzlich deformiert worden ist.

Wenn die Abweichungen aus dem Gleichgewichtszustand klein sind*), so lassen sich mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (4) allgemeine Aussagen machen über den zeitlichen Verlauf der Parameter ξ, ohne daß wir diese Parameter näher spezialisieren müssen. Die Geschwindigkeit, mit der ein Molekularvorgang nach seiner Gleichgewichtslage strebt, ist proportional der Abweichung aus dem Gleichgewicht

$$d\,\xi_i/dt = -\sum_k d_{ik}\,\xi_k \qquad [4]$$

*) Die Bedingung kleiner Abweichungen aus dem Gleichgewicht bei der Anwendung der irreversiblen Thermodynamik kommt überein mit der Gültigkeit des Superpositionsprinzipes für die Nachwirkungstheorie.

Die Geschwindigkeit des i-ten Vorganges hängt ab von allen inneren Parametern, was einer Wechselwirkung zwischen den verschiedenen molekularen Prozessen gleichkommt. Nur für den Fall, daß alle Molekularbewegungen vollkommen unabhängig voneinander stattfinden, haben wir statt [4] die einfachere Gleichung

$$d\,\xi_i/dt = -d_i\,\xi_i \qquad [4a]$$

Außerdem läßt sich in jedem Zeitaugenblick eine freie Deformationsenergie F definieren als Funktion der inneren Parameter

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\,\Sigma_{i,k}\, b_{ik}\xi_i\,\xi_k\,, \qquad [5]$$

worin F_0 die freie Energie im Gleichgewichtszustand ist.

Nun folgt aus [4] und [5], daß es gewisse Linearkombinationen von molekularen Prozessen — also Linearkombinationen der ξ — gibt, die exponentiell nach dem Gleichgewicht streben. Diese Linearkombinationen sind identisch mit den relaxationserzeugenden Prozessen, und wir kommen zu dem wesentlichen Resultat: Im allgemeinen sind die relaxationserzeugenden Elementarprozesse — das sind also die Prozesse, die man im Relaxationsexperiment als einfache Elemente findet — nicht identisch mit den einfachsten Molekularbewegungen, sondern können aus verschiedenen Molekularbewegungen zusammengesetzt sein. Dann und nur dann, wenn alle Molekularbewegungen ohne gegenseitige Wechselwirkung verlaufen, findet man diese im Relaxationsspektrum auch abhängig voneinander als Maxima zurück.

Gleichzeitig ergibt sich die thermodynamische Bedeutung der Spannungsrelaxation als eine fortlaufende innere Energiedissipation. Die Energie, die im Augenblick der Deformationserzeugung als freie Energie im Material aufgespeichert wird, geht während des Relaxationsvorganges über in dissipierte Energie. Wenn der Spannungsverlauf im Relaxationsexperiment unter konstanter Deformation γ_0 bekannt ist

$$\sigma\,(t) = \gamma_0\, G\,(t)\,, \qquad [6]$$

so ist die zeitliche Abnahme der inneren freien Energie vollkommen bestimmt zu

$$F\,(t) = \frac{1}{2}\,\gamma_0^2\; G\;(2t) \qquad [7]$$

Der Verlauf der freien Energie in einem isothermen Relaxationsexperiment hat also in einer logarithmischen Zeitskala die gleiche Form wie die relaxierende Spannung.

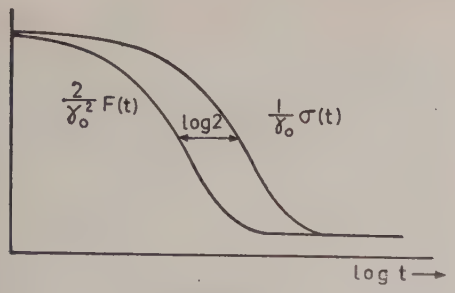


Abbildung 2

und ist gegenüber dieser um einen Faktor ln 2 parallel verschoben.

Schließlich erhalten wir die thermodynamische Bedeutung des Relaxationsspektrums: Jedes Maximum im Relaxationsspektrum entspricht einem relaxationserzeugenden Elementarprozeß. Die Höhe des Relaxationsspektrums in einem Zeitbereich zwischen $\ln t$ und $\ln t + d(\ln t)$ bedeutet den Beitrag der Elementarprozesse mit Relaxationszeiten in diesem Bereich zur freien Energie der Deformation.

Beim Übergang zu einer anderen Temperatur verschieben sich im allgemeinen die Maxima des Spektrums nach anderen Zeiten, und es verändert sich auch die Höhe und Form der Maxima. In dem speziellen Fall, daß nur eine Verschiebung in der Zeitachse, aber keine Formänderung des Spektrums auftritt, sprechen wir von einem thermorheologisch einfachen Material. Wie Schwarzl und Staverman (5) gezeigt haben, gilt dann dieselbe Zeit-Temperatur-Verschiebung auch für Kriechfunktion, Relaxationsfunktion und dynamischen Modul. Für solche Stoffe läßt sich eine Messung der Zeitabhängigkeit bei konstanter Temperatur ersetzen durch die experimentell einfachere Messung der Temperaturabhängigkeit bei konstanter Zeit.

Wenn außer der Parallelverschiebung noch eine Veränderung von Höhe und Form des Spektrums auftritt, so könnte man aus der Temperaturabhängigkeit der Höhe des Spektrums, d. h. der freien Energie der Elementarprozesse, auf deren innere Energie und Entropie schließen. Hierbei ist jedoch besondere Vorsicht geboten (6).

4. *Die Meßbarkeit mechanischer Spektren*

Um die Molekularbewegungen aus dem viskoelastischen Verhalten abzusondern, stehen wir vor der Aufgabe, das Relaxationsspektrum so gut wie möglich zu bestimmen. Dieses Spektrum ist jedoch nicht direkt meßbar, sondern muß aus einer der experimentell meßbaren Größen $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ berechnet werden.

Das Problem der Bestimmung der Spektren haben wir in einer Reihe von Arbeiten (7) eingehend diskutiert. Das exakte Relaxationsspektrum $L(t)$ läßt sich aus einer experimentellen Messung nicht bestimmen, sondern lediglich Näherungen zum Relaxationsspektrum. Zur Bestimmung dieser Näherungen muß man nicht nur die phänomenologischen Funktionen, sondern auch deren Ableitungen nach der Zeit bzw. nach der Frequenz kennen. Im allgemeinen wird die Güte der Näherung zum Spektrum um so besser, je höhere Ableitungen verwendet werden.

So können wir eine Anzahl Näherungen angeben, berechnet aus der Relaxationsfunktion $G(t)$: L_1, L_2, L_3, ..., eine Anzahl Näherungen aus dem Realteil des dynamischen Moduls $G'(\omega)$: L'_1, L'_3, ... und eine Anzahl Näherungen aus dem Imaginärteil des dynamischen Moduls $G''(\omega)$: L''_0, L''_2, ... Der Index gibt die Ordnung der Näherung an, das ist die Ordnung der höchsten, in der Näherungsformel vorkommenden Ableitung. Von den aus G' berechneten Näherungen sind nur die ungeraden zu verwenden, von den aus G'' berechneten nur die geraden. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der Näherungsformeln bis zur dritten Ordnung.

Tabelle 1

Die Näherung zum Relaxationsspektrum

Experiment	Näherung	Formel
Relaxationsversuch	$L_1(t)$	$-d\,G(t)/d\ln t$
	$L_2(t)$	$-[d\,G(2t)/d\ln t - d^2G(2t)/d\ln t^2]$
	$L_3(t)$	$-[d\,G(3t)/d\ln t - \frac{3}{2}d^2G(3t)/d\ln t^2 + \frac{1}{2}D^2G(3t)/d\ln t^3]$
Realteil des dynamischen Moduls	$L_1'(1/\omega)$	$d\,G'/d\ln\omega$
	$L_3'(1/\omega)$	$d\,G'/d\ln\omega - \frac{1}{4}d^3G'/d\ln\omega^3$
Imaginärteil des dynamischen Moduls	$L''_0(1/\omega)$	$\frac{2}{\pi}G''$
	$L''_2(1/\omega)$	$\frac{2}{\pi}[G'' - d^2G''/d\ln\omega^2]$

Alle diese Näherungen konvergieren für sehr hohe Ordnungen gegen das exakte

Spektrum, d. h. es gilt:

$$\begin{array}{l} L_k(t) \longrightarrow L(t) \\ L'_k(t) \longrightarrow L(t) \qquad \text{für } k \to \infty \qquad [8] \\ L''_k(t) \longrightarrow L(t) \end{array}$$

Ferner ist die resultierende Annäherung zum Relaxationsspektrum um so besser, je höher die Ordnung der verwendeten Näherung ist. Da aber andererseits die Meßgenauigkeit der höheren Ableitungen wesentlich geringer ist als die der Funktionen selbst, muß sich unter vorgegebenen Versuchsbedingungen eine optimale Näherungsmethode angeben lassen, die die beste Auswertung des Versuchsmaterials garantiert. Diese optimale Näherungsmethode findet man mit Hilfe des Auflösungsvermögens der Näherung.

Unter dem Auflösungsvermögen einer Methode zur Bestimmung der Spektren verstehen wir die Möglichkeit, um mit Hilfe dieser Methode noch zwei nahe beieinander liegende Relaxationszeiten voneinander zu unterscheiden. Die Auflösungsgrenze log a einer Methode ist der Abstand in der logarithmischen Zeitskala, der zwischen zwei Relaxationszeiten mindestens bestehen muß, damit diese durch die Methode gerade noch getrennt werden können. Je kleiner die Auflösungsgrenze, desto größer das Auflösungsvermögen. Das größte mögliche Auflösungsvermögen, nämlich log $a = 0$, besitzt das exakte Spektrum selbst.

Das Auflösungsvermögen einer experimentellen Methode hängt ab von der Ordnung der zugrunde gelegten Näherung und von der experimentellen Genauigkeit, mit der die Näherung erhalten werden kann. Abb. 3 gibt die Auflösungsgrenzen log a als Funktion des relativen experimentellen Fehlers A (gemessen in %) für die Näherungen niederster Ordnung.

Wenn wir alle Ableitungen mit derselben relativen Genauigkeit bestimmen könnten,

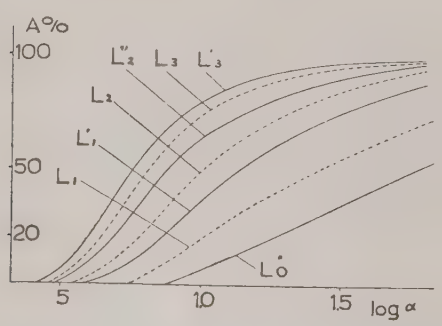


Abbildung 3

so wäre die Anordnung der Näherungen bezüglich ihres Auflösungsvermögens

$$L''_0 < L_1 < L'_1 < L_2 < L''_2 < L_3 < L'_3 \quad [9]$$

Will man mehr und mehr Details im Spektrum finden, so muß man die relative Genauigkeit der experimentellen Methode mehr und mehr erhöhen. Wie man jedoch aus Abb. 3 ersieht, existiert für jede Näherungsmethode eine theoretische Auflösungsgrenze (bei unendlicher experimenteller Genauigkeit), die sich nicht vermeiden läßt. So kann man z. B. durch die Bestimmung der Dämpfung (L''_0) die Auflösungsgrenze 0,87 nicht unterschreiten. (Zwei Relaxationszeiten, die sich um einen Faktor kleiner als 7,5 unterscheiden, lassen sich mittels der Dämpfung nicht voneinander trennen.) Tabelle 2 gibt die theoretischen Auflösungsgrenzen.

Tabelle 2

Das Auflösungsvermögen der Näherungen

Näherung	Auflösungsgrenze bei relativem Fehler von 20% in Dekaden	theoretische Auflösungsgrenze in Dekaden	theoretischer Auflösungsfaktor
L''_0	1,24	0,87	7,5
L_1	0,997	0,74	5,5
L'_1	0,85	0,59	3,9
L_2	0,77	0,54	3,5
L''_2	0,69	0,48	3,0
L_3	0,64	0,46	2,9
L'_3	0,59	0,41	2,6

Aus der Existenz der theoretischen Auflösungsgrenzen folgt, daß man die zukünftige Entwicklung — abgesehen von der Erhöhung der Meßgenauigkeit — zu suchen hat in der Bestimmung von höheren Näherungen, also von höheren Ableitungen der phänomenologischen Funktionen. Diese lassen sich auf zwei Arten gewinnen, entweder durch Differentiation von mit hoher Genauigkeit bestimmten Meßresultaten oder durch direkte Messung von Zeitableitungen (8).

Nach dem heutigen Stand der Versuchstechnik scheint die Dämpfung (die Näherung L''_0) noch das größte Auflösungsvermögen zu bieten. Einem experimentellen Fehler von etwa 5% entsprechend, liegt dieses Auflösungsvermögen bei 0,98 Dekaden.

Zusammenfassung

Das viskoelastische Deformationsverhalten läßt sich außer durch die phänomenologischen Funktionen, die den Kriechversuch, den Relaxationsversuch oder Schwingungsmessungen beschreiben, auch charakterieren durch die mechanischen Spektra. Es wird die Bedeutung und Messung der mechanischen Spektra diskutiert.

Ein Relaxationsprozeß entsteht durch „Auftauen" einer Molekülbewegung in der Umgebung der Relaxationszeit. Das mechanische Spektrum ergibt die schärfste Möglichkeit der Lokalisierung dieser Bewegungen in der Zeitachse, wobei jede Molekülbewegung als ein Maximum erscheint. Eine thermodynamische Betrachtungsweise klärt die Bedeutung der Höhe dieser Maxima als die zu den Molekularbewegungen gehörige freie Deformationsenergie.

Die genauere Bestimmung der Spektren erfordert nicht nur die Kenntnis der phänomenologischen Funktionen, sondern auch der höheren Zeitableitungen dieser Größen. Das Auflösungsvermögen der experimentellen Bestimmung von Spektren wird diskutiert. Beim heutigen Stande der experimentellen Technik beträgt dieses Auflösungsvermögen etwa eine Dekade in der logarithmischen Zeitachse.

Literatur

1) Groß, B., Kolloid-Z. **134**, 65 (1953).
2) Meixner, J., Z. Naturf. **4a**, 594 (1949); Kolloid-Z. **134**, 3 (1953).
3) Stavermann, A. J. und F. Schwarzl, Proc. Roy. Soc. A'dam **B 55**, 474, 486 (1952); Stavermann, A. J., Kolloid-Z. **134**, 197 (1953).
4) Groot, S. R., Thermodynamics or irreversible processes (Amsterdam 1951).
5) Schwarzl, F. und A. J. Staverman, J. Appl. Phys. **23**, 838 (1952).
6) Vgl. A. J. Staverman, Kolloid-Z. **134**, 197 (1953) und Proc. Sec. Int. Congress Rheology (London 1954) p. 134.
7) Schwarzl, F. und A. J Staverman, Physica **18**, 791 (1952); Appl. Sci. Res. **A4**, 127 (1953); Schwarzl, F., Proc. Sec. int. congr. Rheology (London 1954) p. 197.
8) Für die Diskussion der Möglichkeit der direkten Messung von höheren Zeitableitungen der phänomenologischen Funktionen mit Hilfe von Differentialmethoden verweisen wir auf: F. Schwarzl, Proc. sec. int. congr. Rheology (London 1954) Seite 197, und P. Dekking, ebenda, Seite 202.

Diskussion

Diskussionsleiter H. Umstätter (Berlin)

Mit 5 Abbildungen

van der Vegt (Delft): Es ist leichter, $tg\,\delta$ zu messen als G''. Wie steht es mit dem Auflösungsvermögen, wenn man $tg\,\delta$ statt G'' als Funktion der Frequenz betrachtet?

Schwarzl (Delft): Über das Auflösungsvermögen des Verlustfaktors $tg\,\delta$, der bekanntlich gleich dem Quotienten G''/G' ist, können wir keine allgemeinen Aussagen machen. Die Form des Maximums von $tg\,\delta$ als Funktion der Frequenz in der Umgebung einer Relaxationszeit hängt nämlich nicht nur ab von der Form der Größe G', sondern auch noch von der Größe der relativen Abnahme in G', die diese Relaxationszeit zur Folge hat.

Wenn nur ein kleiner Teil des Moduls G' relaxiert — wie z. B. bei den meisten sekundären Prozessen —, so ist die Form von G'' und $tg\,\delta$ nicht viel verschieden, und das Auflösungsvermögen beider Größen ist ungefähr dasselbe. Wenn jedoch die Abnahme des Moduls G' mehrere Dekaden beträgt — wie z. B. beim Übergang kautschukelastisch-glasartig —, dann können die Frequenzabhängigkeiten von G'' und $tg\,\delta$ vollkommen verschieden sein. In diesen Fällen kennen wir das Auflösungsvermögen in $tg\,\delta$ nicht. Wenn möglich ermitteln wir dann sowohl G'' als auch $tg\,\delta$, und die Größe, die das schärfere Maximum zeigt, interpretieren wir dann als Näherung zum Spektrum.

van der Poel (Amsterdam): Dr. Schwarzl hat das Relaxationsspektrum verknüpft mit den Relaxationsexperimenten. Meist macht man das Kriechexperiment. Wie ist es dann? Natürlich gibt es dann auch einen Zusammenhang zwischen Kriechversuch und Relaxationsspektrum. Man hat aber dann die Schwierigkeit, ob eine rein viskose Komponente vorliegt. Wenn man einen Modellversuch macht, hat man eine Reihe von viskosen Elementen, jedes parallel mit einem elastischen, und am Ende steht ein rein viskoses Element. Das gibt einen großen Anteil von diesen Elementen in der Deformation. M. E. ist es dann so, daß es noch schwieriger ist, von diesen Experimenten auf das Relaxationsspektrum zu schließen.

Schwarzl (Delft): Mit Hilfe analoger Überlegungen läßt sich auch das Kriechexperiment diskutieren. Man geht dann aus von der Kriechkurve, von der man erst den rein irreversiblen Teil, den sog. Newtonschen Fluß abzieht, unter der Annahme, daß dieser streng proportional der Zeit ist. So erhält man die Kriechkurve ohne Fluß, aus der man auf analoge Weise das Retardationsspektrum berechnen kann. Alles was über Näherungen und Auflösungsvermögen gesagt wurde im Zusammenhang mit der Berechnung des Relaxationsspektrums aus der Relaxationskurve, gilt auch für die Berechnung des Retardationsspektrums aus der Kriechkurve ohne Fluß.

Schließlich kann man noch aus dem Retardationsspektrum das Relaxationsspektrum berechnen mit Hilfe von Gleichungen, die von Gross angegeben wurden[1]. Auf diese Weise kann man aus der Kriechkurve dieselbe Information erhalten wie aus der Relaxationskurve.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Wir haben auf Anregung von Herrn Professor Gross unsere Relaxationsversuche über längere Zeiten ausgedehnt. Die Kurve ist keine Asymptote, sondern hat zwei Wendepunkte; also kommt man ohne den Begriff des Relaxationsspektrums nicht aus. Andererseits relaxieren im Couette Bentonitsole mit ziemlich großer Genauigkeit, praktisch bis an die Meßgenauigkeit, nach einer reinen Exponentialfunktion, also ohne Spektrum. Das wäre begreiflich, da es sich hier um Suspensionen handelt, die relativ homogen sind und darum auch verhältnismäßig einheitliche Relaxationsdauer zeigen. Nach der Maxwellschen Gleichung müßte also $\varepsilon\tau$ konstant sein für $t = \infty$. Das würde also bedeuten, daß wir hier nur mit einer Relaxationszeit und einem Relaxationsmechanismus zu rechnen haben, d. h. im stationären Zustand nach unendlich langer Zeit müßte zu einer Relaxationsdauer bei verschiedenen Geschwindigkeitsgra-

[1]) B. Gross, Kolloid Z. **131**, 161 (1953).

dienten auch ein proportionales Newtonsches Verhalten gehören.

Messungen an Bentonitsolen sind von der Erdölindustrie in großer Zahl gemacht worden, weil diese Substanzen zum Teil für Bohrschlämme verwendet werden. Im stationären Zustand verlaufen die Kurven nahezu horizontal, die Ausschläge sind proportional den Spannungen und, als Parameter aufgetragen, die Geschwindigkeitsgefälle. Das Geschwindigkeitsgefälle bei 0,5 ist die Spannung etwa bei 3. Beim zehnfachen Geschwindigkeitsgefälle steigt die Spannung nicht um das Zehnfache, sondern nur um das Doppelte. Das sind Experimente, die schon vor langer Zeit (von Rossi) durchgeführt worden sind, und ich glaube, daß man sie nicht vergessen sollte, weil hier ein Fall von nicht-newtonschem Verhalten ohne Relaxationsspektrum vorliegt.

Es wurde zu Beginn des Vortrages erwähnt, daß man die Bedingungen bei der Relaxation und bei der Retardation konstant halten kann, d. h. wir können einmal bei konstanter Last verformen und beobachten das Kriechen und können ferner bei konstanten Geschwindigkeitsgefälle verformen und beobachten dann die Relaxation der Spannung. Das ist denkbar als Bedingung für die Rechnung — aber ist das wirklich auch im Experiment realisierbar? Im einfachsten Falle der Verformung einer Flüssigkeit können wir in Wirklichkeit nichts anderes machen als mit konstanter Geschwindigkeit bewegen (z. B. innerer und äußerer Zylinder des Couette). Das gibt aber noch keine Gewähr dafür, daß $dy'dt$ auch konstant ist. Denn die Störung, die von der Wand ausgeht, breitet sich mit endlicher und veränderlicher Geschwindigkeit senkrecht zur Ebene der Scherverformung aus. Zuerst wird die dem Störungsherd — also der bewegten Wand — benachbarte Schicht bewegt, dann die nächste, dann die übernächste usw. Die Relaxation beginnt aber mit dem Zeitpunkt des Bewegungsbeginns, d. h. die Zeitrechnung für die wandnahe Schicht beginnt früher als für die wandferne Schicht. D. h. selbst für den Fall, daß wir eine konstante Geschwindigkeit im Versuch anwenden, haben wir nicht die Gewähr dafür, daß auch das Geschwindigkeitsgefälle konstant ist. Wenn wir für die Funktion $\gamma = f(t)$ annehmen, daß das Geschwindigkeitsgefälle mit der Zeit potentiell abnimmt, so daß wir eine Funktion von der Form t^x einführen können, läßt sich dieser Ausdruck darstellen durch eine unvollständige Gammafunktion. Bei dieser gibt es Spezialfälle, die praktisch interessant sind, nämlich für ganz bestimmte Argumente der unvollständigen Gammafunktion werden diese identisch mit den Gaußschen Fehlerfunktionen. Wenn das richtig ist, müßte — auch bei einer gleichsinnigen Verformung —, wenn wir das Geschwindigkeitsgefälle im logarithmischen Maßstab auftragen und den Logarithmus der Viskosität, der Verlauf der Strukturviskositätskurve eine Gaußsche Fehlerfunktion sein. Man bekommt die Kurven bei gleichsinniger Verformung als Strukturviskositätskurven. Wir haben zunächst die Philippoffschen Experimente nachgeprüft und haben gefunden, daß $\frac{\lg \eta/\eta_\infty}{\lg \eta_0/\eta_\infty}$ (η_0 Viskosität beim Geschwindigkeitsgefälle $G = 0$, η_∞ beim Geschwindigkeitsgefälle $G = \infty$) in ein Gaußsches Summenwahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen, über 6 Zehnerpotenzen hinweg Geraden ergeben.

Schwarzl (Delft) (mit 1 Abbildung): Sie sprechen hier von dem störenden Einfluß der Anfangseffekte, die auftreten, während sich die Spannungsverteilung — oder in Ihrem Fall die Verteilung der Deformationsgeschwindigkeit — im Probematerial einstellt. Dieselben Schwierigkeiten haben wir auch im Prinzip bei Kriech- und Relaxationsexperimenten an festen Stoffen. Eine endliche Deformation oder eine endliche Spannung läßt sich eben in Wirklichkeit nicht unendlich schnell anbringen; wir erhalten auch hier störende Anfangseffekte, bewirkt durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Spannungsverteilung.

So erhalten wir z. B. bei einem Kriechexperiment im Beginn eine Schwingung, die erst ausgedämpft werden muß, bevor das eigentliche Kriechexperiment beginnen kann (siehe Abb. 1).

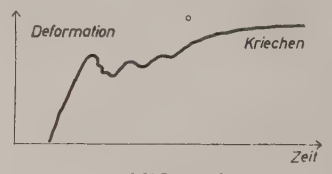


Abbildung 1

In obigen Betrachtungen haben wir darum angenommen, daß Kriechversuch und Relaxationsversuch nur für die Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens brauchbar sind in Zeitbereichen, die lang genug sind, um die störenden Anfangseffekte auszudämpfen.

Will man das viskoelastische Verhalten bei sehr kurzen Zeiten studieren, so mißt man am besten die Fortpflanzung und Dämpfung von viskoelastischen Wellen. Dann erhält man über Zeitbereiche Aufkunft, die man mit statischen Experimenten wie Kriechen und Relaxation nicht mehr erfassen kann.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Man kann sich allerdings auch Modelle heraussuchen, bei denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu einer regelrechten Kriechgeschwindigkeit entartet. Bei Kunststoffen, die relativ fest sind und eine relativ hohe Viskosität haben, geht das sehr schnell, aber bei thixotropen Suspensionen ist c sehr klein, und man kann zunächst einmal schätzen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Störungen wird bestimmt aus Formelastizität und Dichte. Wenn man nun, wie es hier zulässig ist (denn es sind Maxwellsche Systeme), zunächst einmal ansetzt $\varepsilon\tau = \eta$ und das in die Newtonsche Gleichung einsetzt, dann ergibt sich für $\frac{\eta}{\varrho} =$

$$c = \sqrt{\frac{\nu}{\tau}}.$$

Nun kann man Substanzen heraussuchen, die eine sehr lange Relaxationsdauer haben, das sind die grobkörnigen Suspensionen. Sie haben Relaxationsdauern von Minuten bis Stunden. Das ergibt Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Bruchteilen von Millimeter/sec.

Schwarzl (Delft): Den Formalismus des linearen viskoelastischen Verhaltens kann man wahrscheinlich nicht anwenden auf konzentrierte Polymer-Lösungen, denn da hat man es meist zu tun mit nicht-newtonschen Fließverhalten oder nicht-linearem viskoelastischem Verhalten (Theorien von Mooney usw.). Die Theorie des linearen viskoelastischen Verhaltens kann man wohl nur bei wirklich festen Polymeren anwenden und relativ sehr kleinen Amplituden.

Melchior (Berlin-Dahlem): Ihre Ausführungen gründen sich doch auf die klassische mechanische Anschauung. Aber selbst bei einem Fehler Null ist nach Ihrer Auffassung das Auflösungsvermögen keineswegs Null, obwohl Sie keine quantenmechanische Betrachtungen anstellen.

Schwarzl (Delft): Die hier behandelten Auflösungsgrenzen sind keine prinzipiellen, wie in der Quantentheorie, sondern praktische. Sie sagen aus, daß man z. B. aus der Dämpfung allein — ohne die Bildung der höheren Ableitungen der Dämpfung — das Spektrum nicht genau bestimmen kann. Wenn die Messung der Dämpfung jedoch beliebig genau erfolgen kann, so können wir auch deren höhere Ableitungen berechnen, und damit verschwinden die Auflösungsgrenzen.

Umstätter (Berlin-Dahlem) (mit 4 Abbildungen): Als wir die oben erwähnten Experimente nur über eine Woche laufen hatten, ging die Sache ausgezeichnet, und wir dachten, die Relaxationskurve würde als Asymptote bis in die Unendlichkeit so weiterlaufen, umsomehr als Dawance solche Relaxationsversuche über 800 Tage fortgesetzt hat und auch eine solche Kurve bekam, die asymptotisch weiterläuft. Unsere Methode ist genauer. Wir haben den Versuch auf Wunsch von Herrn Prof. Gross weiterlaufen lassen. Die Spannungen sind aufgetragen in Prozenten der Anfangswerte. Es handelt sich um Änderungen von höchstens 0,1 %, das ist sehr wenig. Die Nachweisempfindlichkeit ist besser als 0,003 % der Spannungsänderung. In erster Linie denkt man bei solchen Diskrepanzen an Versuchsfehler. Das ist aber hier ziemlich unwahrscheinlich; denn die Nachweisempfindlichkeit ist noch höher und kann noch gesteigert werden. (Die 0,003 % beziehen sich auf die Streuungen.) Die Versuchsanordnung war folgende (s. Abb. 1 und 2):

Wir haben eine Stahlsaite in einem wohltemperierten Stahlzylinder zwischen zwei räumlich gegeneinander versetzten Elektromagneten ausgespannt und so in ihrer Eigenfrequenz erregt, daß die Saite (und nicht die Selbstinduktion etc.) das frequenzbestimmende Glied bleibt. Diese Schwingung wird mit der Eigenfrequenz einer temperierten Invarstahl-Stimmgabel verglichen. Aus der Rotationsdauer der Lissajouschen Figur am Oszillographenschirm kann man dann die der Frequenzänderung proportionale Spannungsänderung mit einer Streuung von weniger als ± 0,003 % genau bestimmen (Z. Eisenhüttenwesen **23**, H. 3—4, S. 119—126, 1952). Das Ergebnis ist in Abb. 3 u. 4 zu sehen.

Die Spannungs-Zeit-Kurve hat zwei Wendepunkte, d. h. man kann bei hinreichend großem Auflösungsvermögen auch bei Stahldraht noch den spektralen Charakter der Relaxation erkennen.

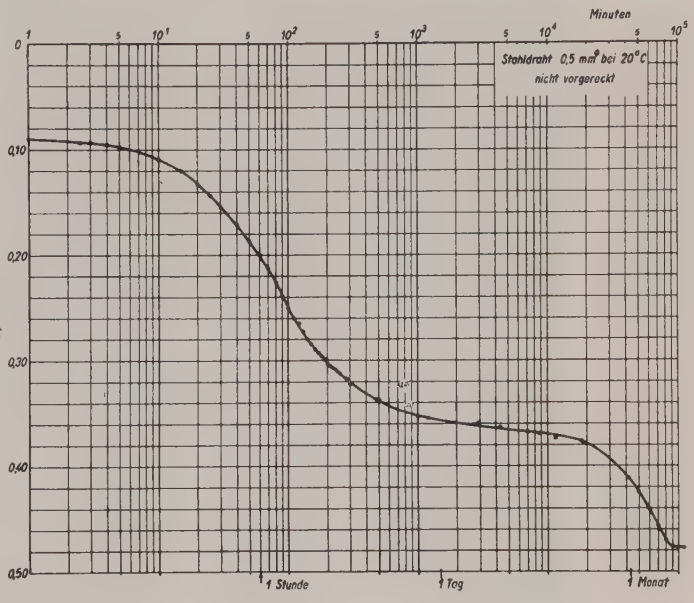


Abbildung 3

Abbildung 1

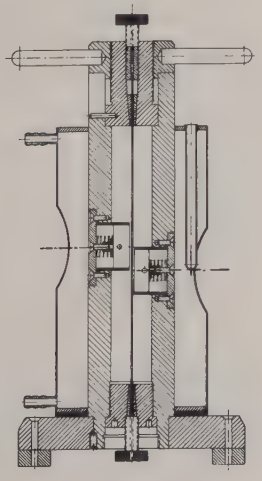


Abbildung 2

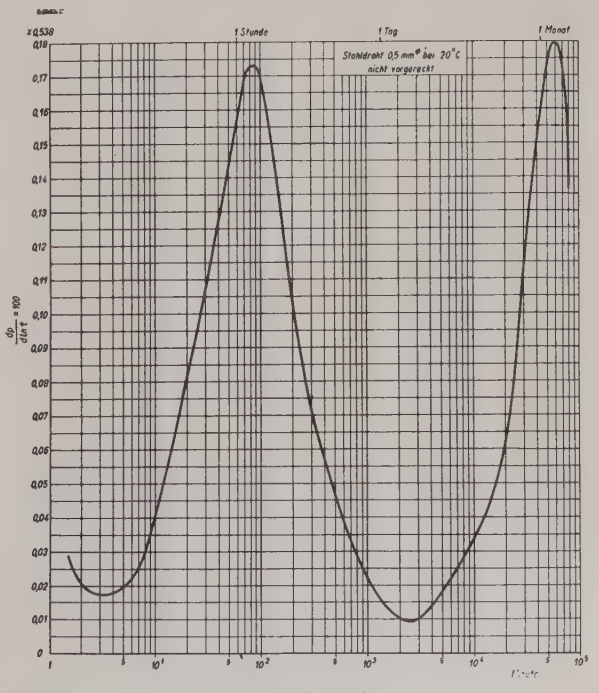


Abbildung 4

Aus der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Papiertechnische Abteilung, Stockholm, Schweden

Zum Mechanismus des plastischen Fließens*)

Von J. Kubát

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. August 1954)

Einleitung

Die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den elementaren Platzwechseln scheint immer deutlicher eine Voraussetzung für die Erklärung Nicht-Maxwellscher Nachwirkungserscheinungen**) zu sein. Zwar vermag die Theorie der aktivierten Platzwechsel (Becker, Eyring u. a.) unter Heranziehung eines Boltzmannfaktors die bekannte Exponentialrelation zwischen der Platzwechselfrequenz und der Spannung formal zu beschreiben die unvorausgesagte Variation der Parameter dieser Relation zeigt aber, daß die Übereinstimmung nur scheinbar ist. Infolge Platzwechselkopplung kann nämlich die Spannung in derselben Weise mit der Zeit variieren, wie wenn die Spannungsabhängigkeit der Platzwechselfrequenz durch einen Boltzmannfaktor gegeben wäre. Vielmehr ist, wie im folgenden gezeigt wird, der Zeitverlauf der Nachwirkungsvorgänge von der momentanen äußeren Spannung unabhängig. Sollen dennoch solche Vorgänge im Sinne der Theorie der aktivierten Platzwechsel erklärt werden, muß man eine von der Störstellenkonzentration***) abhängige Aktivierungsenergie der Platzwechsel annehmen (1). Diese Abhängigkeit wird auf innere Spannungen zurückgeführt. Dadurch hat man aber auf die gegenseitige Unabhängigkeit der Platzwechsel verzichtet, da die inneren Spannungen zu einer energetisch bedingten Platzwechselkopplung Anlaß geben.

Andererseits kann eine Wechselwirkung zwischen den Elementarprozessen auch statistisch bedingt sein. Diese Art von Platzwechselkopplung entsteht, wenn infolge großer Aktivierungszentren mehrfache Platzwechsel stattfinden können. Die Wahrscheinlichkeit eines Platzwechsels wird dann von der Konzentration der noch nicht umgelagerten Atomgruppen abhängen. Die Annahme einer statistischen Platzwechselkopplung ist schon früher unter formaler Heranziehung der Quantenstatistik eingeführt worden (2). Anstatt des Maxwellschen Zeitgesetzes wurde dabei eine allgemeine Relaxationsformel erhalten, die in Bezug auf den $\dot{f} - t$-Zusammenhang*) an eine Bose-Einstein-Verteilung erinnert. Eine anschauliche Herleitung dieser Formel wird hier qualitativ angedeutet. Gleichzeitig werden die physikalischen Voraussetzungen für das Entstehen einer statistisch bedingten Platzwechselkopplung diskutiert. An der üblichen Einteilung des Makrovorgangs in identische Elementarprozesse (Platzwechsel) wird festgehalten. Die Stellen der Struktur, an denen Platzwechsel stattfinden, werden Sprungstellen genannt. Die Platzwechsel finden nicht spontan statt, sondern nur nach einer energetischen Anregung. Da im folgenden nur statistische Gesichtspunkte des Fließmechanismus dargelegt werden, braucht man keine Annahmen mehr über die atomare Natur der Platzwechsel zu machen.

Unabhängigkeit des Zeitverlaufs der Relaxations- und Erholungsvorgänge von der momentanen äußeren Spannung

Nachwirkungsvorgänge (Relaxation und Erholung) in festen Stoffen (Polymere, Metalle) sind im allgemeinen durch zwei Grenzgesetze formell ausdrückbar. Am Anfang des Verlaufs gilt

$$\dot{f} \sim \exp a f \qquad [1]$$

und im Schlußstadium

$$\dot{f} \sim f \qquad [2]$$

Mit Rücksicht auf die Zeitkoordinate bedeutet das, daß die Spannung am Anfang des Verlaufs mit der Zeit logarithmisch, im

*) Vortrag gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtniskongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

**) Ebenso wie in den früheren Arbeiten (2) werden auch hier Nachwirkungserscheinungen bei konstant gehaltener Dehnung (Relaxation, Erholung) betrachtet, da sie am leichtesten einer physikalischen Deutung zugänglich sind. Folgende Bezeichnungen werden angewandt: f = Spannung, t = Zeit, $\dot{f} = df/dt$, τ = Relaxationszeit. Die Bedeutung der übrigen Größen ist aus dem Zusammenhang ersichtlich.

***) Stellen der Struktur, an denen Platzwechsel stattfinden.

*) Siehe Fußnote **)

Schlußstadium dagegen exponentiell variiert (das logarithmische Zeitgesetz bzw. das Zeitgesetz von Maxwell). Ein solches Verhalten wird in festen Stoffen auch bei beliebig kleiner Anfangsspannung des Nachwirkungsvorganges beobachtet. Wir haben hier ein Beispiel dafür, daß man auch bei beliebig kleinen Abweichungen vom Gleichgewichtszustand das Anfangsstadium des Vorganges nicht mit Hilfe einer linearen $\dot{f} - f$-Gleichung beschreiben kann.

Man erklärt den durch Gl. [1] ausgedrückten Sachverhalt durch die Annahme einer mit der äußeren Spannung variierenden Aktivierungsenergie der Elementarprozesse (Theorie der aktivierten Platzwechsel). Da die Frequenz der Elementarprozesse exponentiell mit der Aktivierungsenergie variiert, wird sie auch exponentiell mit der äußeren Spannung variieren, wenn — wie in den meisten Fällen — eine lineare Relation zwischen diesen zwei Größen angenommen wird. Die Theorie der aktivierten Platzwechsel liefert folgende Formel für die Spannungsabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit $\dot{f}$:

$$\dot{f} \sim \sinh a f \qquad [3]$$

Ist af groß, geht diese Gleichung in Gl. [1] über. In den meisten praktischen Fällen kann man mit der einfacheren Gl. [1] auskommen. Der Parameter a ist der Zahl der Fließelemente (Eyring) umgekehrt proportional und wird gewöhnlicherweise einfach als eine Materialkonstante betrachtet. Es kann doch gezeigt werden, daß dieser Parameter von den Anfangsbedingungen abhängig sein muß, wenn die Gl. [3] das durch die beiden Gl. [1] und [2] beschriebene Relaxationsverhalten bei beliebiger Anfangsspannung beschreiben soll. Die Berechnung zeigt (unveröffentlichte Arbeit des Verf.), daß dann der Parameter a in erster Annäherung der Anfangsspannung umgekehrt proportional ist. Tatsächlich wird auf experimentellem Wege eine solche Variation immer beobachtet. Entsprechende Literaturangaben sind jedoch spärlich. Daß die Variation des Parameters a mit den Anfangsbedingungen übergangen wird, hängt unter anderem mit der genannten Proportionalität zwischen dem Kehrwert dieser Größe und der Anfangsspannung zusammen. Die Veränderung von a in einem bestimmten Zeitintervall ist daher in dem gewöhnlich untersuchten Bereich ziemlich klein.

Eine nähere Betrachtung der genannten Variation des Parameters a zeigt, daß die Platzwechselfrequenz von der äußeren Spannung nicht beeinflußt wird. Da die Literaturangaben die genannte Variation von a nur bei Relaxationsvorgängen umfassen, wurde hier der a-Wert auch für Erholungsvorgänge experimentell bestimmt und mit den bei Relaxationsversuchen erhaltenen Resultaten verglichen. Besondere Rücksicht wurde auf die Variation des Kehrwertes von a mit der Dehnung genommen.

Bei der Aufnahme einer Relaxationskurve wurde die Probe auf die gewünschte Dehnung gebracht und das Abklingen der nach außen ausgeübten Spannung mit der Zeit gemessen. Bei Beobachtung von Erholungskurven wurde die Probe nach einer anfänglichen Deformation wieder verkürzt, so daß die äußere Spannung mit der Zeit zunahm. Die Anfangsdehnung wurde so gewählt, daß der absteigende Zweig der Hysteresisschleife die gewünschte Dehnung bei $\dot{f} = 0$ erreichte.

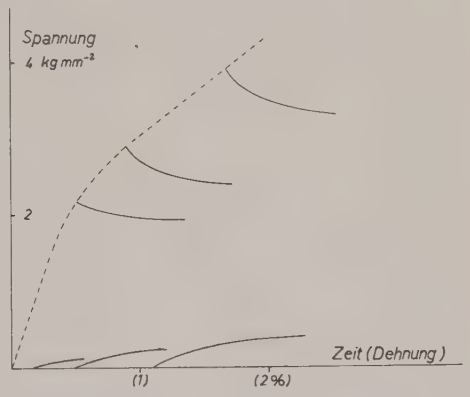


Abb. 1. Relaxations- und Erholungskurven bei variierender Dehnung (Pergamentersatzpapier). Spannungs-Dehnungskurve gestrichelt.

Abb. 1 zeigt eine Anzahl von Relaxations- und Erholungskurven für ein Pergamentersatzpapier. Die Spannungs-Dehnungskurve des Materials ist gestrichelt gezeichnet. Das Anfangsstadium sowohl von Relaxations- als auch von Erholungskurven konnte mittels Gl. [1] beschrieben werden; jeder Kurve kam also ein gewisser Wert des Parameters a zu. Kurven mit gleichem a-Wert konnten zur Deckung gebracht werden, unabhängig davon, ob die zeitliche Änderung der Spannung positiv oder negativ war. Es ist besonders zu bemerken, daß auch solche Kurven der Gl. [1] gehorchten, für welche die äußere Anfangsspannung Null war (Erholungskurven).

Aus der Gl. [1] geht hervor, daß der Kehrwert der Größe a die Dimension einer Spannung hat und daher als charakteristi-

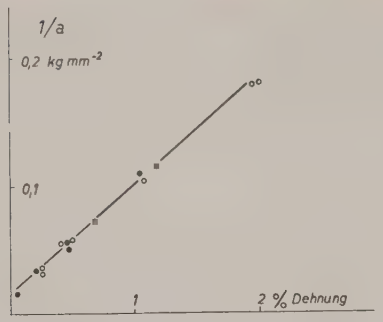


Abb. 2. Abhängigkeit der charakteristischen Spannung $1/a$ von der Dehnung (Pergamentersatzpapier). ○ Relaxation, ● Erholung

sche Spannung eines Nachwirkungsverlaufes bezeichnet werden kann. In Abb. 2 ist diese charakteristische Spannung gegen die Anfangsdehnung der Probe aufgetragen. Man sieht, daß die Dehnungsabhängigkeit des Spannungsparameters $1/a$ sowohl für Relaxations- als auch Erholungsvorgänge durch dieselbe Gerade dargestellt wird. Im Gültigkeitsbereich des Boltzmannschen Superpositionsprinzips scheint also der Betrag $1/a$ durch die Dehnung der Probe eindeutig bestimmt zu sein, unabhängig davon, ob bei der Nachwirkung die äußere Spannung ab- oder zunimmt (Relaxation bzw. Erholung). Die allgemeine Gültigkeit einer solchen Regel konnte auch an einer Reihe verschiedenartiger Stoffe gezeigt werden (Drähte aus Silber, Kupfer, Platin, Zelluloseacetat, verschiedene Papiersorten). Das Papier wurde hier wegen seiner verhältnismäßig großen Spannungsänderung sowohl bei Relaxation als auch bei Erholung gewählt.

Als übliche Erklärung der Variation des Parameters a dient die Annahme einer mit der äußeren Spannung veränderlichen Zahl von Fließelementen (3). Mit dieser Annahme kann man bei Relaxationsprozessen noch auskommen. Erholungsprozesse dagegen lassen sich dadurch nicht mehr deuten. Vielmehr ist die Ähnlichkeit der experimentell gefundenen Gl. [1] mit der theoretischen Gl. [3] mit Rücksicht auf die obigen Versuchsresultate nur zufällig.

Aus den angeführten Resultaten folgt, daß jeder Verformung eine bestimmte charakteristische Spannung $1/a$ entspricht, wodurch gleichzeitig die totale Spannungsänderung der darauffolgenden Nachwirkung bestimmt wird. Die Relation zwischen der charakteristischen Spannung $1/a$ und der Dehnung scheint linear zu sein, d. h. sie läßt sich durch einen Elastizitätsmodul beschreiben. Die Richtung, in welcher sic die Spannung während der Nachwirkun verändert, ist von der Dehnungsvorge schichte abhängig. Streng genommen stel also die charakteristische Spannung $1/a$ i keinem unmittelbaren Zusammenhang m den physikalischen Eigenschaften des flie ßenden Körpers. Der Charakter eine Materialeigenschaft kommt vielmehr den genannten Elastizitätsmodul zu, der di Abhängigkeit der charakteristischen Span nung $1/a$ von der Dehnung der Probe be stimmt.

Statistisch bedingte Platzwechselkopplung als Ursache Nicht-Maxwellscher Relaxatio

Das Entstehen statistischer Wechsel wirkung zwischen den Elementarprozesse infolge gleichzeitiger Anregung mehrere Sprungstellen wird in der Abb. 3 veran

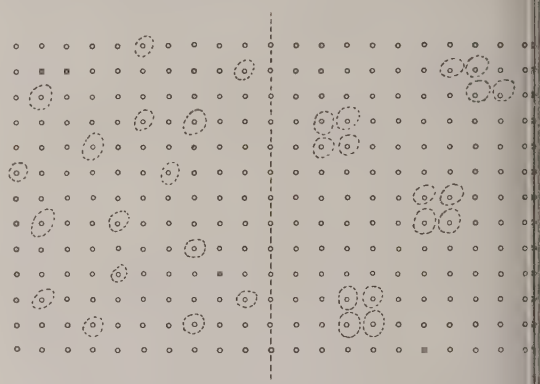


Abb. 3. Zum Entstehen statistisch bedingter Wechse wirkung zwischen Platzwechseln. ○ Sprungstellen Angeregte Sprungstellen in gestrichelten Bezirke eingeschlossen.

schaulicht. Die Sprungstellen einer be stimmten Oberflächenkonzentration sin mit kleinen Ringen bezeichnet, und di gerade angeregten Sprungstellen sind durc gestrichelte Linien begrenzt. Im linke Teil des Bildes wird der klassische An regungsmechanismus wiedergegeben. Di Anregungen treten statistisch ungeordne auf und können höchstens je eine Sprung stelle umfassen. Bei konstanter Übergangs wahrscheinlichkeit wird der entsprechend makroskopische Prozeß der linearen $\dot{f} - j$ Gleichung [2] gehorchen. Der rechte Te derselben Figur ist durch gleichzeitige An regung mehrerer nebeneinanderliegende Sprungstellen gekennzeichnet. Offensicht lich können hier die Elementarprozess nicht als voneinander unabhängig be trachtet werden; denn die Anregungen de

nzelnen Sprungstellen sind nicht statisch unabhängig. Die Wahrscheinlichkeit r Anregung einer Sprungstelle wächst mlich mit der Zahl der gerade angeregten nachbarten Sprungstellen. Die Zahl der atzwechsel pro Zeiteinheit variiert nicht ehr linear mit der momentanen Zahl der prungstellen, sondern, wie im folgenden klärt wird, exponentiell.

Das gleichzeitige Aktivieren von mehren Sprungstellen kann in zweierlei Weise standekommen:

Entweder sind die Anregungen so groß, aß sie bei gegebener Konzentration der prungstellen mehrere solche umfassen önnen; damit gleichbedeutend ist die anderung von Anregungen über so große ezirke, daß mehrere Sprungstellen angegt werden,

oder die Anregungen zeigen eine Tendenz ur Gruppenbildung; der Mitteldurchmesser er einzelnen Anregungen kann dabei leiner sein als der mittlere Abstand zweier prungstellen.

Hier betrachten wir den zweiten Fall als eispiel für die Entstehung einer statistihen Wechselwirkung, d. h. die Einwirung der Gruppenbildung von Anregungen uf die Erwartungswahrscheinlichkeit eines lementarprozesses. Aus modellmäßigen ründen nehmen wir dabei an, daß die Anegungen als Wärmewellen (Schallquanten) iner bestimmten Wellenlänge betrachtet erden können (Resonanzanregung). Wie ekannt, treten Wärmewellen in Gruppen ariierender Größe auf, was auf die Natur er Bose-Einstein-Statistik, der sie gehorchen, zurückzuführen ist.

Die Erwartungswahrscheinlichkeit einer Gruppe von s Wärmewellen der Frequenz ν st folgendem Ausdruck proportional (4):

$$\nu^2 \exp(-s\,h\,\nu/k\,T) \qquad [4]$$

Wir erhalten in dieser Weise Anregungsezirke, deren Häufigkeit exponential mit hrer Größe abnimmt. Die Tatsache, daß Wärmewellen nicht als voneinander unabängig behandelt werden können, ergibt ich anschaulich aus dem Ausdruck für das nittlere Schwankungsquadrat $\overline{m^2}$ der ahl n der Wärmewellen in einem Energieiveau mit g Phasenraumzellen

$$\overline{m^2} = n + n^2/g \qquad [5]$$

n dieser Gleichung kommt außer dem linearen Glied der klassischen Statistik noch in quadratisches Glied vor. Die Wahrcheinlichkeit, eine Anregung auf irgend einer Stelle anzutreffen, wächst mit der Zahl der Anregungen, die sich schon in der Nähe dieser Stelle befinden. Wie aus der Formel [4] hervorgeht, nimmt die Tendenz zur Gruppenbildung i. allg. mit abnehmender Frequenz zu. Wenn auch die wirklichen Verhältnisse in dem besprochenen Anregungsmodell stark vereinfacht worden sind, scheint jedoch immer die Möglichkeit zu bestehen, verschiedene Anregungsformen auf die Bewegung von Wärmewellen zurückzuführen.

Es wird nun am Beispiel eines Relaxationsverlaufes in qualitativer Weise gezeigt, daß die Annahme gleichzeitiger Anregung mehrerer Sprungstellen zu derselben allgemeinen Relaxationsformel führt, die schon früher unter formaler Heranziehung der Quantenstatistik gewonnen wurde (2). Ebenso wie in dieser früheren Arbeit ist es auch hier vorteilhaft, von der Betrachtung der zeitlichen Änderung der Relaxationsgeschwindigkeit auszugehen. Bei einer Relaxation, an der nur einfache Platzwechsel teilnehmen, ist die Erwartungswahrscheinlichkeit eines Platzwechsels zur Zeit t proportional zu

$$\exp(-t/\tau) \qquad [6]$$

Dieser Fall stellt bekanntlich die Maxwellsche Näherung dar.

Im allgemeinen ist die Erwartungswahrscheinlichkeit eines j-fachen Spannungssprunges zur Zeit t folgendem Ausdruck proportional:

$$\exp(-j\,t/\tau) \qquad [7]$$

Um in unserem Modell die Relaxationsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit zu erhalten, hat man über die verschiedenen Größen [7] zu summieren. Die Relaxationsgeschwindigkeit, d. h. die in einem Zeitintervall eintreffende Anzahl von Platzwechseln, ist durch folgenden allgemeinen Ausdruck gegeben:

$$\dot{f} = A_1 \exp(-t/\tau) + A_2 \exp(-2\,t/\tau) + \ldots \qquad [8]$$

Jedes Glied der rechten Seite der Gl. [8] ist ein Produkt von zwei Faktoren: einem Raum- und einem Zeitfaktor. Der Zeitfaktor gibt die Wahrscheinlichkeit, daß in einem bestimmten Zeitintervall ein j-facher Platzwechsel stattfindet, der Raumfaktor (A_1, A_2 ..) die Wahrscheinlichkeit der Anregung einer bestimmten Anzahl von Sprungstellen. Wenn die Anregungen als Wellen der Wärmebewegung betrachtet werden, kann die Relaxationsgeschwindigkeit $\dot{f}$ explizit als Funktion der Zeit ausgedrückt werden. Dann geht nämlich der

Ausdruck auf der rechten Seite der Relation [8] in eine geometrische Reihe über, und die Zeitabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit kann folgendermaßen formuliert werden:

$$\dot{f} = \frac{M}{N \exp(t/\tau) - 1} \qquad [9]$$

Dabei sind M und N Konstanten, die im allgemeinen von den Anfangsbedingungen abhängen. Die Gl. [9] ist mit der früher auf statistischem Wege hergeleiteten allgemeinen Relaxationsformel identisch. Die Bedeutung der Größen M und N wurde früher ausführlich diskutiert. Hier soll nur bemerkt werden, daß die Abweichungen vom Maxwellschen Gesetz im Sinne der Gl. [9] mit abnehmender Frequenz der thermischen Anregungen wachsen. Der Gl. [9] entspricht die exponentielle $\dot{f} - f$-Relation [1].

Nach dem Gesagten ist leicht einzusehen, daß für das Entstehen der allgemeinen Relaxationsformel [9] die spezielle Annahme einer Anregung durch Wärmewellen nicht wesentlich ist. Das Wesentliche ist vielmehr, daß in irgendwelcher Weise Mehrfachsprünge gemäß Gl. [8] überhaupt stattfinden können. Die Zahl der Spannungssprünge in verschiedenen Zeitintervallen wird nach diesem Modell durch ein Gesetz beherrscht, das dem Bose-Einsteinschen Energieverteilungsgesetz vollständig analog ist. Das Kennzeichen des Relaxationsprozesses ist daher ein Gleichgewicht der Platzwechsel im Bezug auf die Zeitkoordinate, was durch Angabe einer Relaxationszeit zum Ausdruck kommt. Die Relaxationszeit spielt hier dieselbe Rolle wie die Temperatur bei einer Energieverteilung.

Bemerkung zur Spektralzerlegung

Die Teilmechanismen, die den verschiedenen Mehrfachsprüngen entsprechen, ergeben ein scheinbares Relaxationsspektrum. Infolge der Wechselwirkung zwischen den Elementarprozessen wird im allgemeinen die Form des Spektrums von den Anfangsbedingungen abhängig sein. Das Spektrum ist diskret, d. h. zum Unterschied von gewöhnlichen Relaxationsspektren treten im vorliegenden Fall nur ganze Vielfache der Relaxationskonstante (Kehrwert der Relaxationszeit) auf. Die Intensität der einzelnen Spektrallinien ist durch die Größen A in der Gl. [8] gegeben. Je höher die Frequenz der anregenden Wellen ist, desto steiler sinkt die Intensität der Spektrallinien in Richtung abnehmender Relaxationszeiten.

Schlußwort

Nicht-Maxwellsche Nachwirkungsvorgänge können offensichtlich nur unter Annahme von Platzwechselkopplung erklärt werden. Die Kopplung kann dabei entweder energetisch oder statistisch bedingt sein. Zu der ersten Alternative kann bemerkt werden, daß schon die Theorie des aktivierten Platzwechsel eine Wechselwirkung zwischen den Elementarvorgängen einführt. Da nämlich die Wahrscheinlichkeit eines Platzwechsels von der äußeren Spannung abhängt, muß sie auch von der Zahl der noch nicht umgelagerten Atomgruppen abhängen. Diese Zahl ist der äußeren Spannung proportional.

Die für das Entstehen von statistischer Wechselwirkung notwendige Anregung von größeren Bezirken ist tatsächlich in der Literatur erwähnt worden (z. B. 5). Die Folgerung eines solchen Anregungsmechanismus, d. h. eine statistisch bedingte Kopplung zwischen den Elementarvorgängen scheint andererseits unbeachtet geblieben zu sein.

Die Frage, welcher der beiden Wechselwirkungsmechanismen für die Erklärung von Nicht-Maxwellschen Fließvorgängen geeignet ist, läßt sich an Hand der Literaturangaben heute noch nicht beantworten. Vor allem scheint das darauf zu beruhen, daß man den Effekt der einzelnen Elementarvorgänge im Gegensatz zu gewissen analogen elektrischen und magnetischen Prozessen nicht registrieren kann. Wäre es möglich, die Zahl der Elementarprozesse pro Zeiteinheit zu messen, könnte man aus der Kenntnis des mittleren Schwankungsquadrats dieser Zahl gemäß der Gl. [5] entscheiden, ob die Platzwechselkopplung energetisch oder nur statistisch bedingt ist.

Zusammenfassung

Die Unabhängigkeit des Zeitverlaufs von Relaxations- und Erholungsvorgängen bei konstanter Dehnung, d. h. des logarithmischen Zeitgesetzes, von der momentanen äußeren Spannung wird gezeigt. Als eine mögliche Erklärung dieses Sachverhalts wird eine statistisch bedingte Kopplung zwischen den elementaren Platzwechseln diskutiert. Eine solche Kopplung entsteht, wenn größere Bezirke der Struktur gleichzeitig angeregt werden, so daß mehrfache Platzwechsel stattfinden können. Dieser Anregungsmechanismus liefert dieselbe Relaxationsformel, die früher unter formaler Heranziehung der Quantenstatistik hergeleitet wurde. Das logarithmische und das Maxwellsche Zeitgesetz sind Spezialfälle dieser allgemeinen Relaxationsformel.

Literatur

1) Dienes, G. J., Phys. Rev. **91**, 1283 (1953).
2) Kubát, J., Kolloid-Z. **129**, 73 (1952); **134**, 197 (1953).
3) Tobolsky, A. V. und R. D. Andrews, J. hem. Phys. **13**, 3 (1945).
4) Bothe, W., Z. Physik **20**, 145 (1923—4).
5) Dehlinger, U. und A. Kochendörfer, Z. hysik **116**, 576 (1940).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Umstätter (Berlin)

Am Anfang der Diskussion wurden allgemeine ragen über die Natur der Wärmewellen (Schall- uantengas) besprochen, die von Kubát als ein nschauliches Modell für energetische Anregungen ngenommen wurden. Da diese Fragen hier ohne llgemeineres Interesse sein dürften, wird dieser Teil er Diskussion nicht wiedergegeben.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Die Frage ist vor llem für die Verformungs-Zeit-Funktion (v-T-Funk- ion) von Interesse; es besteht die Frage: wie inter- retiert man die Fließaktivierungsenergie? Wenn ir sie mit der Eigengeschwindigkeit der Moleküle dentifizieren, kommen wir auf Schwierigkeiten. Wenn man aber den Impulstransport im flüssigen ustand, der ja nicht an den Stofftransport gebun- en ist, so auffaßt, daß er durch elastische Impuls- bertragung zustande kommt, und wenn wir darauf ie Bose-Einstein-Statistik anwenden, kommen vir dann zu einer besseren v-T-Funktion als bei nwendung der Boltzmann Statistik? Wenn wir ie Viskosität im logarithmischen System gegen den Kehrwert der Temperatur auftragen, dann sollte es ach der $\frac{d\ln v}{d\ln T} = Q/RT$ (Andrade-Sheppardschen leichung) eine Gerade geben. Es ist aber keine erade, sondern eine schwach gekrümmte Kurve. Wenn wir nun statt der reinen e-Funktion e^{+x} die leichung e^x — 1 einführen, denn darauf würde s ja hinauslaufen, weil die Boltzmann-Statistik nd die Bose-Einstein-Statistik sich so unter- cheiden, dann würde das bedeuten, daß wir ein Korrekturglied für die Viskosität einführen müssen.

Kubát (Stockholm): Im Sinne der dargelegten Theorie der statistischen Platzwechselkopplung läßt ich diese Frage nicht unmittelbar beantworten. Jedoch ist zu beachten, daß eine Bose-Einstein-Verteilung von Platzwechseln mit Rücksicht auf die Zeitkoordinate keineswegs mit einer Bose-Ein- tein-Energieverteilung der Atomgruppen verbun- len zu sein braucht.

Schwarzl (Delft): Soweit mir bekannt ist, ist es Tatsache, daß eine Temperaturverschiebung der Relaxationszeit, die in vielen Fällen gemessen wurde, nicht dem einfachen exponentiellen Gesetz gehorcht, mit anderen Worten, daß die Aktivierungsenergien nicht temperaturunabhängig sind. Aber von dieser Seite sehe ich noch keine Schwierigkeit für die lineare Theorie.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Sicher nicht, denn die lineare Theorie bezieht sich zunächst nur auf die reinen Relaxationsvorgänge.

Schwarzl (Delft): Auch das newtonsche Fließen ist ein Teil der linearen Theorie. Bei Polyisobuthylen ist in Amerika in sehr ausführlichen Untersuchungen (Schwingungsmessungen) das ganze Relaxationsverhalten gemessen worden, und da ist sehr gut bekannt, daß eine gewisse Verschiebung in der Temperatur äquivalent ist einer Verschiebung in der Zeitachse, und die Aktivierungsenergien sind nicht konstant, sondern nehmen invers proportional mit der absoluten Temperatur in einem sehr weiten Bereich ab.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Das ist bekannt und hat den Anlaß zur Entwicklung der doppeltlogarithmischen Viskositäts-Temperatur-Viskogramme gegeben. Andere Autoren, z. B. Cameron und Niemann, arbeiten aber mit dem einfach logarithmischen Papier. Sie führen dann Korrekturglieder für die Viskosität ein. Das würde also auf eine Bose-Einstein-Statistik hinauslaufen.

Rost (Göttingen) — Ich möchte auf eine Arbeit von Gutmann und Simmons [J. Appl. Phys. **23**, 977 (1952)] hinweisen. Die Verfasser gehen darin von der aus Theorien von Prandtl, Eyring und Andrade folgenden Andradeschen Formel aus und gelangen unter der plausiblen Annahme, daß die in ihr auftretende Aktivierungsenergie temperaturabhängig ist, zu einer Formel, die von Vogel schon 1921 als Interpolationsformel gefunden wurde. Diese vermag die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von den einfachsten Flüssigkeiten bis hin zu den Schmierölen gut wiederzugeben.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Praktisch hat die Vogelsche Formel den Nachteil, daß man mit drei Konstanten arbeiten muß, so daß man statt 2 Punkte deren 3 messen muß.

Rost (Göttingen): Auch die Walthersche und die Umstättersche Formel für das Viskositäts-Dichte-Verhältnis enthalten ursprünglich drei Konstanten. Nur unter Beschränkung auf bestimmte Stoffklassen, z. B. auf Öle, und einen beschränkten Temperaturbereich und unter Einschränkung der Genauigkeit kann man auf die eine Konstante verzichten, indem man ihr einen bestimmten Wert zuerteilt. Dasselbe geht auch bei der Vogelschen Formel. Cameron [Journ. Inst. Petr. **31**, 401 (1945)] fand, daß man die Viskositäten der Öle gut darstellen kann, wenn man der einen Konstante der Vogelschen Formel einen festen Wert gibt. Durch diese Reduzierung auf eine zweikonstantige Form wird es möglich, ein Viskositätsblatt aufzustellen, in dem die V. T.-Kurven für Öle zu Geraden werden.

van der Vegt (Delft): Wird die Linearität der Relaxationserscheinung vorausgesetzt? d. h., muß man dann nach Ihrer Theorie erwarten, daß bei doppelter Deformation auch die doppelte Spannung zu erwarten ist, oder ist dies nicht so?

Kubát (Stockholm): Das ist nicht zu erwarten; die Theorie ist nicht linear.

van der Vegt (Delft): Können Sie dann mit einem Relaxationsspektrum weiterkommen?

Kubát (Stockholm): Meine Absicht war, die Anwendung von Spektren zu vermeiden, was durch die Einführung statistischer Kopplung zwischen den Platzwechseln ermöglicht worden ist. Die spektrale Zerlegung hat keinen Sinn, wenn die Elementarpro-

zesse in irgend welcher Weise gekoppelt sind. Natürlich steht die Frage nach der wirklichen Existenz von Platzwechselkopplung fortwährend offen. Eine Zusammensetzung von Termen der Form (9) zu einem Spektrum hätte natürlich zur Folge, daß die beabsichtigte Einfachheit der Relaxationsformel verloren ginge.

Schwarzl (Delft): Man kann auch hierbei verschiedene Elementarprozesse zusammensetzen, nur bekommt man dann ein etwas komplizierteres Superpositionsprinzip.

Kubát (Stockholm): Naturgemäß. Man möchte aber die Annahme identischer Elementarprozesse nicht verlassen. Was die Spektralzerlegung von gekoppelten Platzwechseln betrifft, so scheint diese keinen physikalischen Sinn zu besitzen.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Wenn ich richtig verstanden habe, hat die Kubátsche Auffassung eben den Vorteil, daß sie Spektralzerlegung nicht benötigt. Wenn man sie wirklich durchführen wollte, würde es sehr kompliziert werden. Die Relaxationskurven, die bei linearen Systemen rein exponentiell sein sollen, können hier sehr steil umbiegen, und diesen nichtexponentiellen Anstieg bei kleinsten Zeiten kann man offenbar mit diese Bose-Einstein-Statistik sehr schön erklären.

Kubát (Stockholm): Hier kann ich nur zustim men. Wie schon in den früheren Arbeiten über dies Frage erörtert wurde, sind das Maxwellsche un das logarithmische Zeitgesetz Spezialfälle der all gemeinen hier diskutierten Relaxationsgleichung.

Schwarzl (Delft): Man kann aber die Elemen tarprozesse genau so kombinieren, wie man die ge wöhnlichen Relaxationsprozesse kombiniert hat; e gibt nicht einen, sondern zwei, drei verschieden unabhängige Summen.

Jedes Molekül hat mindestens zwei Bewegungs typen, Rotation und Translation. Man denke an ei Makromolekül, das hundert verschiedene Bewegungs freiheiten oder noch mehr hat. Es ist eher zu ver wundern, wenn es anders wäre.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Eben weil es kom pliziert ist, würden wir doch, selbst wenn wir ein mal die Existenz von Relaxationsspektren annehm men, immer dem einfachen vor dem komplizierteren Verlauf den Vorzug geben. Unter Berücksichtigung der komplizierteren Fälle kommt man ohne Spek tren nicht aus.

Aus H. Bahlsens-Keksfabrik, Hannover

Über Fragen der Viskositäts- und Konsistenzmessung in der Bäckerei*)

Von K. H. Winterberg

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

Wenn jemand einmal Gelegenheit hat, etwas eingehender in einen Bäckereibetrieb hineinzusehen, dann fällt ihm bald eine Tätigkeit des Bäckermeisters auf, die sich im Laufe des Tages öfter wiederholt: Er tritt an eine Knetmaschine heran, greift in die Trommel oder den Teigbehälter hinein, holt einen Brocken Teig heraus, drückt mehrere Male an dem Teigstück herum, schaut es sich sinnend an und nickt dann zustimmend oder schüttelt ablehnend sein erfahrenes Haupt. Der Teig wird dann entweder verbacken oder noch einmal kurz einem Knetprozeß unterworfen und dann wiederholt sich das Schauspiel nach einigen Augenblicken noch einmal, bis der Teig Gnade gefunden hat vor dem Gefühl des Meisters oder endgültig zu Tode geknetet ist. Damit sind wir Zeuge einer Art von Viskositätsmessungen geworden, wie sie heute noch in Deutschland, ich glaube ich sage nicht zu viel, gang und gäbe ist.

Aber die Teigfestigkeit ist nicht der einzige Fall, bei dem uns in der Bäckerei Viskositätsprobleme begegnen. Von den Flüssigkeiten über die zähflüssigen zu den plastischen Massen sind alle in der Bäckere vertreten und der Viskositätsbereich geh vom Wasser über den sehr hochviskose Hartkeks-Teig zum festen Körper bei de fertigen Ware. Normalerweise interessiere den Bäcker nicht alle Viskositäten ode Konsistenzen seiner Rohstoffe, aber die jenigen, von denen er weiß, daß sie einen merklichen Einfluß auf die Qualität seine Ware ausüben, muß er scharf beobachten und, wie oben dargestellt, gefühlsmäßig beurteilen. Es läßt sich nicht bestreiten und ist schon oft bewiesen, daß sich mancher Bäcker mit der Zeit ein ausgezeichnetes Gefühl und große Erfahrungen in der Viskositätsbeurteilung angeeignet hat, aber für immer gleichmäßige Qualitätsgüte kann das Gefühl keine Grundlage abgeben, und man muß allmählich dahinkommen, durch Messungen gleichmäßigere Teige und Massen und damit auch gleichmäßigere Fertigware zu erzielen. Unter Massen sind dabei alle Artikel zu verstehen, die zur Veredelung von Bäckerei- und Süßwarenerzeugnissen dienen, also Waffelfüllmassen seien es nun Zucker- oder Fettmassen Fondantmassen und Schokoladenmassen

*) Vortrag gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

Nachdem diese Notwendigkeit klar erannt ist, wollen wir uns einmal umschauen, welche Erkenntnisse bereits gewonnen sind und auf welcher schon geleisteten Arbeit man aufbauen kann, um in dieser Richtung weiter zu kommen. Diese Frage ist aber nicht im Ganzen zu beantworten, sondern man muß sie getrennt nach Stoffen behandeln.

Betrachten wir zunächst den wichtigsten Rohstoff in der Bäckerei, das Mehl. Da es von alters her für die Brotherstellung verwendet worden ist, wurde schon viel Arbeit auf die Untersuchung dieser Substanz verwandt, und vieles ist bekannt. Trotzdem sind noch viele Unbekannte vorhanden, und in letzter Zeit haben besonders die Arbeiten von Hess und Hanssen und von Rotsch neue Erkenntnisse über die Vorgänge beim Anteigen gebracht. Bei der Teigherstellung macht man eine Mischung aus Mehl und Wasser in der Hauptsache und vermengt beide Substanzen in Knetern verschiedener Form innig miteinander. Unter der Einwirkung des Wassers entwickelt sich die eine Komponente des Mehles, der Kleber, zu Kleberlamellen und bildet eine Art Skelettgerüst für den zweiten Bestandteil des Mehles, die Stärke, die in dieses engmaschige Netz eingebettet ist. Je mehr der Kleber in seiner Entwicklung fortschreitet, umso mehr entsteht eine zusammenhängende, elastisch-plastische Masse, die Strukturviskosität zeigt, also dem Newtonschen Ansatz nicht folgt. Die Festigkeit des Teiges nimmt zunächst mit der Knetdauer zu, bis ein Zustand höchster Viskosität erreicht wird. Dieser Zustand darf nicht wesentlich überschritten werden, da sonst der Teig totgeknetet wird, d. h. der feste elastisch-plastische Teig wird zu einer weichen schmierigen Masse. Läßt man den normal gekneteten Teig einige Zeit stehen, dann tritt ebenfalls eine Abnahme der Viskosität ein. Halton führt dieses Erweichen auf die geringer werdende Viskosität des Stärkeanteils zurück. Der Kleber kann das zu Beginn des Knetprozesses aufgenommene Wasser nicht halten, es wird von der Stärke aufgenommen und führt zu deren Erweichung.

Beim Brotbacken schließt sich an den Knetprozeß der Gärprozeß an, bei dem die durch Hefe, Zucker und Enzyme erreichte Gasbildung zur Auflockerung des Teiges führt (Schaumbildung) und eine poröse Struktur des Gebäckes schafft (Schwammstruktur). Dieses Ziel erreicht man in der Keksbäckerei durch die Zugabe von Backpulver, Natriumbikarbonat oder Ammoniumbikarbonat. Beim Gärvorgang ist die Gashaltefähigkeit des Mehles, die bestimmt wird durch Klebergehalt und Klebereigenschaften, von großer Wichtigkeit, und es muß ein Gleichgewicht zwischen der Teigfestigkeit und dem Gasbildungsvermögen erreicht werden.

Man hat sich schon früher bemüht, Messungen am Mehl und am Brotteig durchzuführen, während man in der Dauerbackwarenindustrie erst nach dem zweiten Weltkrieg diesen Fragen näher getreten ist. Dementsprechend befassen sich die meisten Arbeiten über Viskositätsfragen mit dem Brotteig, und die entwickelten Meßgeräte wurden für die Beurteilung und Prüfung von Brotteigen geschaffen. Das erste Meßgerät wurde 1907 von Kosutany beschrieben, aber nicht weiter beachtet. In der Folgezeit haben sich eine große Zahl europäischer und amerikanischer Forscher bemüht, die Viskositätsprobleme am Brotteig zu klären, und es sind auch sehr viele Meßgeräte für die Untersuchung der Teige vorgeschlagen und entwickelt worden. Aber die heute gebräuchlichsten Geräte für die Mehlbeurteilung sind empirische Geräte, deren Ergebnisse mit definierten physikalischen Werten nur schwer in Einklang zu bringen sind. Sie haben sich aber in der Praxis gut bewährt. Zu diesen Apparaten gehören: der Farinograph von Brabender, der Mixograph von Swanson-Working, das Chopin-Extensometer, der Brabender-Extensograph und das Halton-Extensometer. Die beiden letzten Geräte sind sich in ihrer Arbeitsweise sehr ähnlich, aber das Halton-Gerät fußt auf definierter rheologischer Grundlage und kann auch für Keks-Teige und deren Untersuchung eingesetzt werden.

Einige dieser Geräte sollen jetzt näher betrachtet werden. Der Aufbau des Brabender-Farinographen ist aus Abb. 1. ersichtlich. Er besteht aus einem kleinen langsam laufenden Kneter mit zwei Z-Armen. Die Wandungen des Kneters werden auf konstanter Temperatur gehalten. Bei der Messung werden 300 g Mehl unter Wasser und Salzzusatz zu einem Teig vorgeschriebener Konsistenz geknetet. Die dazu erforderliche Kraft wird mit einem Dynamometer gemessen und auf ein Schreibwerk übertragen. Während des Knetvorganges wird dann eine Kurve geschrieben, wie sie Abb. 2 zeigt. Aus dieser Kurve kann man die Teigentwicklungszeit erkennen,

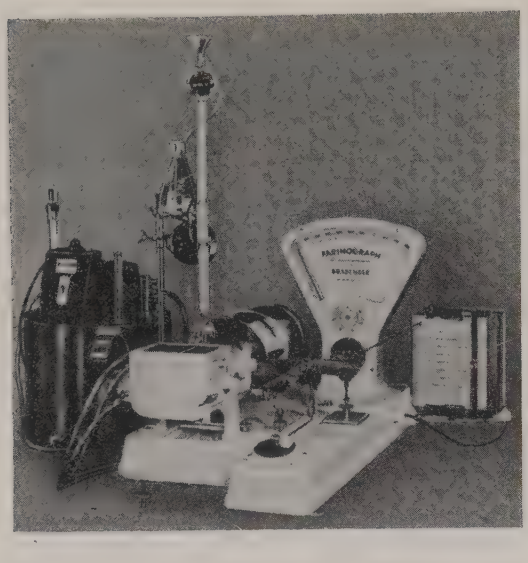


Abb. 1. Brabender-Farinograph und Swanson-Working-Mixograph

das ist die Zeit, die vergeht vom Augenblick der Wasserzugabe bis zum Erreichen der höchsten Viskosität. Ferner zeigt sie die Knetbeständigkeit des Mehles, die Weichheit des Teiges und gibt Aufschluß über die Wasseraufnahme des Mehles. Schon aus der Form des Farinogramms kann man ersehen, ob man es mit einem starken oder schwachen Mehl zu tun hat.

Der Swanson-Working-Mixograph ergibt ähnliche Kurven wie der Farinograph. (Abb. 3). Der Teig erreicht im Punkt O seine größte Festigkeit oder auch seine geringste Beweglichkeit. Die Strecke TO gibt die Zeit an, die vom Beginn der Messung bis zu diesem Augenblick verstreicht, und der Winkel DOT zeigt die Entwicklungsgeschwindigkeit an. Je kleiner der Winkel, umso langsamer entwickelt sich der Teig. Die Strecke HO, die Höhe der Kurve, wird durch den Klebergehalt und die Wasseraufnahme bestimmt. Vom Punkt O ab sinkt die Teigfestigkeit wieder. Den Grad der Abnahme gibt der Winkel WON an. Die Knetempfindlichkeit ersieht Swanson aus dem Winkel DOW. Je größer dieser Winkel ist, umso unempfindlicher ist das Mehl gegen die Beanspruchung im Kneter. Harris, Sibbitt und Banarik haben mit diesem Gerät Brotteige untersucht und gute Voraussagen für die Praxis geben können. Im Vergleich mit dem Farinographen ist auffällig, daß die Teigentwicklungszeit beim Mixographen durchweg länger angegeben wird, als beim Brabender Gerät. Nach Scott Blair ist das auf die intensivere Beanspruchun im Farinograph-Kneter zurückzuführen.

Das Chopin-Extensometer gibt Wert über die Wasseraufnahme des Mehles un die Dehnbarkeit. Es hat sich aber wege seiner Kompliziertheit und etwas schwie rigen Handhabung nicht durchgesetzt. Be der Messung wird eine Teigmembran übe eine Düse gespannt und durch Luft auf geblasen, bis die Teighaut platzt. De Druckverlauf wird aufgezeichnet.

Der Brabender Extensograph mißt Teige, die im Farinographen geknetet sind auf ihre Dehnbarkeit (Abb. 4). Ein Teigstrang wird an beiden Enden festgeklemmt. In der Mitte wird er durch eine Kraft gedehnt, bis er zerreißt. Die erforderliche Kraft wird gemessen und als Kurve aufgezeichnet. Der Apparat hat temperierte und befeuchtete Kammern (Abb. 5), in denen der Teig mehrere Male $^3/_4$ Stunden lagert, bevor er erneut gemessen wird. Die Teigveränderung während der Lagerzeit ist an den Kurven eindeutig zu erkennen. Die erste Messung wird $^3/_4$ Stunden nach dem Kneten im Farinographen gemacht und, zwar wird der Teig für das Extensogramm nur drei Minuten angeknetet, dann in einem Nebengerät zu einer Kugel geformt und schließlich zu einer Teigwurst von etwa drei cm Durchmesser ausgewalzt (Abb. 6). Dieser Strang wird dann gelagert und anschließend gemessen. Danach wird der Teig wieder zu einem Strang geformt und gelagert usw. Man sieht, daß sich die erhaltenen Kurven weitgehend verändern (Abb. 7). In den meisten Fällen steigt die zum Dehnen erforderliche Kraft mit der Lagerzeit an, während die Zeit bis zum Zerreißen und damit die Dehnbarkeit geringer wird. Normalerweise

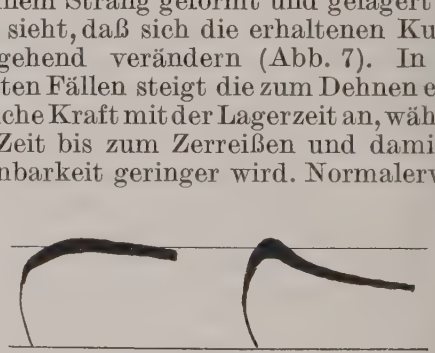


Abb. 2. Farinogramme eines starken und eines schwachen Mehles

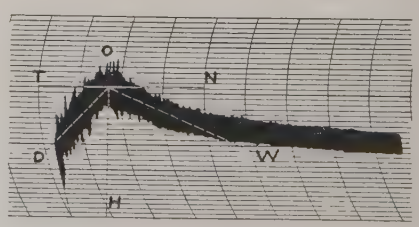


Abb. 3. Swanson-Working-Mixogramm

wird nur die dritte Kurve zur Beurteilung herangezogen, und zwar wird die Grundlinie als Maß für die Dehnbarkeit, die Elastizität, ausgedrückt durch die Strecke vom Beginn der Kurve, die Fläche unter der Kurve und die Verformungskraft in Extensogramm-Einheiten gemessen. Wieso hierbei nicht g oder kg als Einheiten gewählt wurden, ist nicht ganz erklärlich. Eine neuere amerikanische Arbeit setzt sich mit dieser Frage ebenfalls auseinander und hält es für sinnvoller, die Kraft in den üblichen Einheiten anzugeben.

Das Halton-Extensometer ist, wie schon gesagt, auf streng rheologischer Grundlage aufgebaut und arbeitet wie folgt: Ein gegartes Teigstück wird in zwei Klammern befestigt. Die untere wird mit konstanter Geschwindigkeit abwärts bewegt und streckt den Teig. Die obere Klammer ist an einer Waage befestigt. Die durch den Teig auf diese Klammer ausgeübte Kraft zwingt sie ebenfalls zu einer Bewegung nach unten. Das Maß dieser Bewegung ist proportional der Kraft. Die Bewegung wird auf einem Diagramm-Streifen registriert und ergibt die dargestellten Kurven (Abb. 8).

Die obere Kurve zeigt das Diagramm eines kräftigen Mehles mit guter Viskosität und Dehnbarkeit, während das Mehl, das bei der unteren Kurve gemessen wurde, geringe Viskosität und Dehnbarkeit aufweist.

Nun noch einiges über den Einfluß der Zutaten auf die Meßergebnisse und wie sie sich in den von uns verwendeten Geräten äußern! Für die Messungen im Farinographen setzt man dem Mehl normalerweise 2% Kochsalz, bezogen auf die Mehlmenge, zu. Den Einfluß dieses Zusatzes zeigt Abb. 9. wieder. Während das Farinogramm bei der Probe ohne Kochsalz beinahe unmittelbar nach dem Erreichen der höchsten Konsistenz wieder abfällt und die Bandbreite, ein Maß für die Festigkeit, stetig schmaler wird, bleibt der Teig mit Salzzusatz lange Zeit auf gleicher Konsistenz, und die Festigkeit verringert sich auch nach 15 Minuten Knetdauer nur unwesentlich. Durch den Kochsalzzusatz wird der Teig also härter und bekommt eine größere Unempfindlichkeit gegen das Kneten.

Weiter sieht man auf dem Bild den Einfluß eines 10%igen Fettzusatzes. Ganz deutlich ist eine Verzögerung der Teigentwicklung zu erkennen, die dadurch zustandekommt, daß das Fett das Wasser

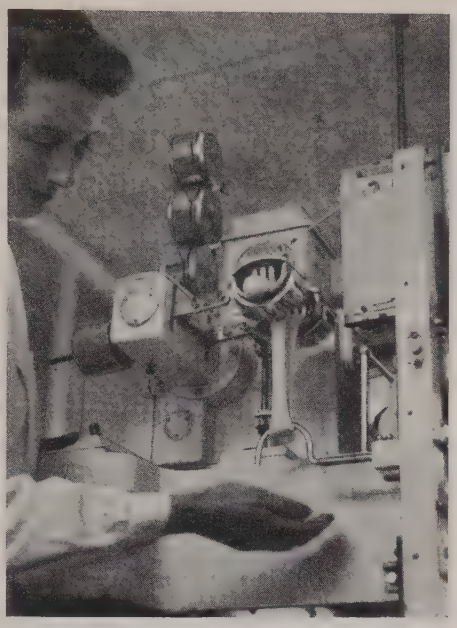


Abb. 4. Brabender Extensograph

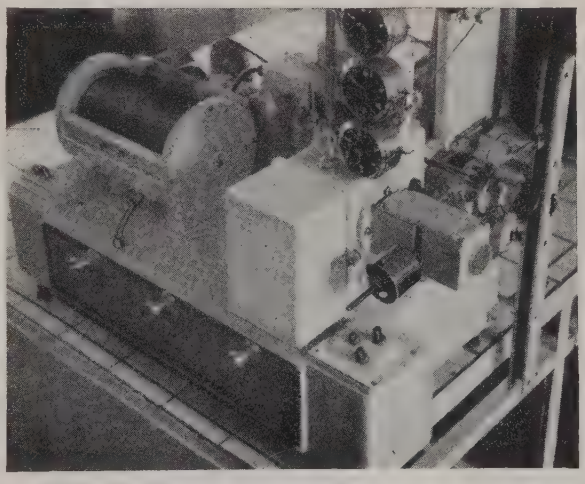


Abbildung 5

hindert, an die einzelnen Mehlbestandteile zu gelangen.

Schließlich zeigt das Bild noch den Einfluß eines Hefezusatzes und der Gärruhe. Die Abstände zwischen den einzelnen Kurventeilen sollen die halbstündigen Pausen darstellen, sind aber nicht maßstäblich abgebildet. Mit der Zeit ist ein langsames Absinken der Konsistenz zu erkennen. Ob dieses Absinken durch die Hefe oder schon durch die Alterung herbeigeführt wird, muß noch durch Kontrollversuche ohne Hefezusatz geklärt werden.

Auch bei den Extensogrammen ist der Einfluß der Zutaten deutlich festzustellen

(Abb. 10). Sehr auffällig ist die Wirkung des Salzzusatzes auch hier; denn die Festigkeit steigt um mehr als den dreifachen Wert an. Bei Vollmilch und Butter ist der Einfluß ebenfalls spürbar, aber nicht so kraß (Abb. 11).

Abb. 12 zeigt dann noch den Einfluß der Knetart auf den Verlauf des Extensogramms. Während im Kneter des Farinographen die Festigkeit des Teiges zunimmt, bleibt sie bei der Bearbeitung im Diosna-Kneter, einer Maschine, bei der der Teig nur durch einen Knetarm eher gerührt als geknetet wird, konstant oder nimmt sogar ab. Weitere Versuche müssen die Frage klären, ob durch längere Knetdauer auch bei dieser Maschine die Kleberentwicklung noch gefördert werden kann, oder ob man hier nicht die Wirkung erreichen kann, die im zweiarmigen Z-Kneter erzielt wird.

Die in der Praxis zur Teigbeurteilung verwendeten Geräte wurden bis jetzt ziemlich ausführlich behandelt. Da es sich fast ausschließlich um empirisch entwickelte Apparate handelt, erhebt sich die Frage:

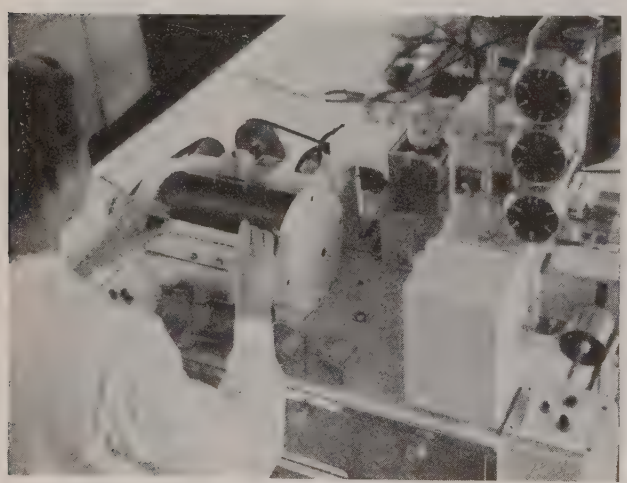


Abbildung 6

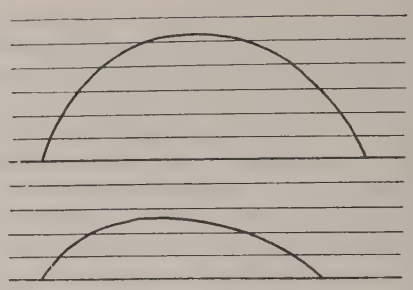


Abb. 8. Extensometer Kurven

Wie steht es mit den absoluten Viskosimetern oder Konsistometern, also Geräten, die unter rheologischen Gesichtspunkten entwickelt wurden oder den rheologischen Nachprüfungen standhalten? Nun, es gibt, wie bekannt, eine große Anzahl derartiger Geräte, die zum Teil spezielle Aufgaben zu erfüllen haben, aber auch allgemein verwendet werden können und wenn Herr Prof. Kießkalt einmal scherzweise sagte: „Man ist kein anständiger Verfahrenstechniker, wenn man nicht ein neues Viskosimeter entwickelt hat", so ist damit zu rechnen, daß zu der vorhandenen Zahl noch einige Geräte hinzukommen. Von all diesen Geräten, die Philippoff und Umstätter in ihren Monographien beschreiben, stehen mir nur das Höppler-Konsistometer zur Verfügung und es sind mir auch aus den erwähnten Schriften nur wenige bekannt, die sich nach Angabe der Verfasser für die Teigmessung eignen. Nach meiner Ansicht sind es dann aber Geräte für die wissenschaftliche Forschung und nicht für die Praxis. Bei Versuchen mit dem Höppler-Konsistometer haben wir an unseren Teigen noch keine große Freude gehabt. Damit möchte ich noch nichts gegen das Gerät sagen; denn die vorbereiteten Arbeiten und Handgriffe sind noch nicht so gleichmäßig durchgeführt, daß man ihnen nicht noch einen Ein-

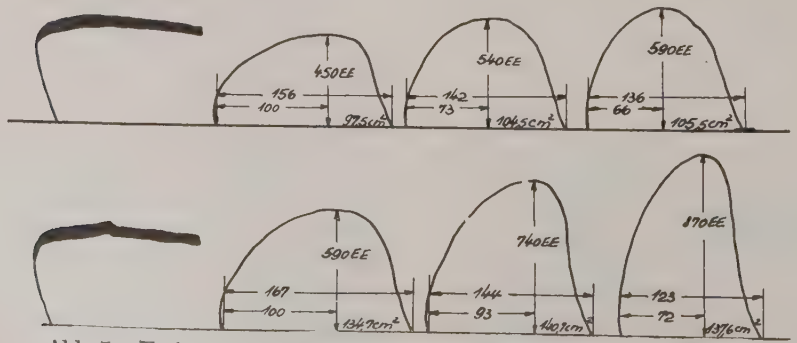


Abb. 7. Farinogramm u. Extensogramm zweier verschiedener Mehle

fluß auf ungleichmäßige Werte zuschieben könnte. Wie oben gezeigt, spielt der Einfluß der Zeit eine große Rolle, und dieser Einfluß macht sich natürlich auch im Höppler-Konsistometer bemerkbar. Dazu kommt das gleichmäßige Füllen der Prüfgefäße und die dabei auftretende Beanspruchung der Teige. Um einige Werte geben zu können, haben wir folgenden Versuch ausgeführt:

Ein Teig wurde im Farinographen kurz geknetet. Dieser Teig, der also keineswegs der Festigkeit der Teige entsprach, wie sie in der Bäckerei verarbeitet werden, wurde unmittelbar aus dem Kneter des Farinographen in auf 30° C vorgewärmte Prüfgefäße gefüllt und dann in das auf 30° eingestellte Meßgerät gesetzt. Die erste Messung bei konstanter Belastung wurde 30 Minuten nach Beendigung des Knetens durchgeführt, die zweite Messung nach weiteren 30 Minuten usw. Die Werte, die sich dann für die Fallgeschwindigkeit ergaben, zeigt die Tabelle 1. Aus diesen Werten ist nun wirklich kein Gang zu ersehen, und wir müssen weitere Versuche durchführen, um die offenstehenden Fragen zu klären und Möglichkeiten zu suchen, Verbindungen zur Praxis herzustellen.

Jetzt ist noch auf die Stoffe einzugehen, die außer Mehl noch eine Rolle spielen in der Bäckerei. Das sind zunächst die Butter und die Backfette. Ihre Konsistenz spielt insofern eine Rolle, als bei zu festen Fetten das Aufschlagen der sogenannten Vorteige Schwierigkeiten bereitet, vor allen Dingen dann, wenn die übrigen Zutaten so empfindlich sind, daß ein längeres Schlagen nicht möglich ist. Im Betrieb hilft man sich dadurch, daß man die Butter auf einer Temperatur kurz unterhalb des Schmelzpunktes hält, bei der sie schön geschmeidig ist und sich leicht schlagen läßt. Daraus geht hervor, daß man vorerst nur aus rein praktischen Erwägungen einen gewissen Konsistenzbereich einstellt. Welcher Bereich aber zur Erzielung der besten Qualität infolge des Zusammenwirkens der einzelnen Komponenten der günstigste ist, bedarf noch der Klärung.

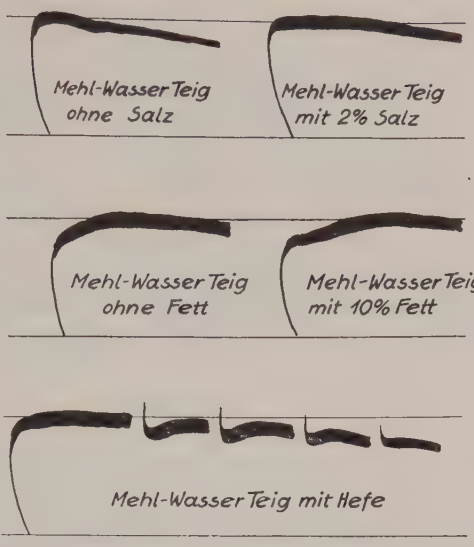

Mehl-Wasser Teig ohne Salz
Mehl-Wasser Teig mit 2% Salz
Mehl-Wasser Teig ohne Fett
Mehl-Wasser Teig mit 10% Fett
Mehl-Wasser Teig mit Hefe

Abb. 9. Veränderung des Farinogrammes durch Zutaten

Die Beurteilung der Butterkonsistenz wird in den Betrieben vielfach so durchgeführt, daß man einen Spachtel in die Butter hineindrückt und den Widerstand gefühlsmäßig schätzt. Von der Wissenschaft sind zwar eine ganze Anzahl von Penetrometern und Plastometern entwickelt worden, und viele Forscher haben versucht, rheologische Methoden auf die Konsistenzmessung der Butter anzuwenden, aber vollbefriedigende Ergebnisse liegen noch nicht vor.

Wir selbst haben nur einige orientierende Versuche mit dem Höppler-Konsistometer durchgeführt und haben festgestellt, daß in einem gewissen Belastungsbereich die Viskosität schlagartig kleiner wird.

Im Zusammenhang mit Butter und Fett sind auch die Waffelfüllmassen zu erwähnen, deren Konsistenz für die Verarbeitung sehr wichtig ist. Die Masse darf nicht so

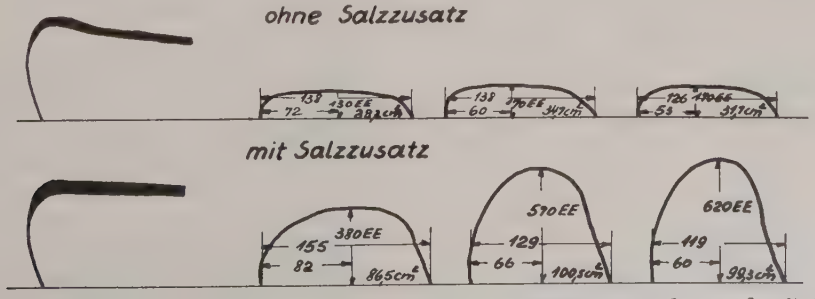


Abb. 10. Farinogramm und Extensogramm eines Mehl-Wasser-Teiges ohne und mit Salz

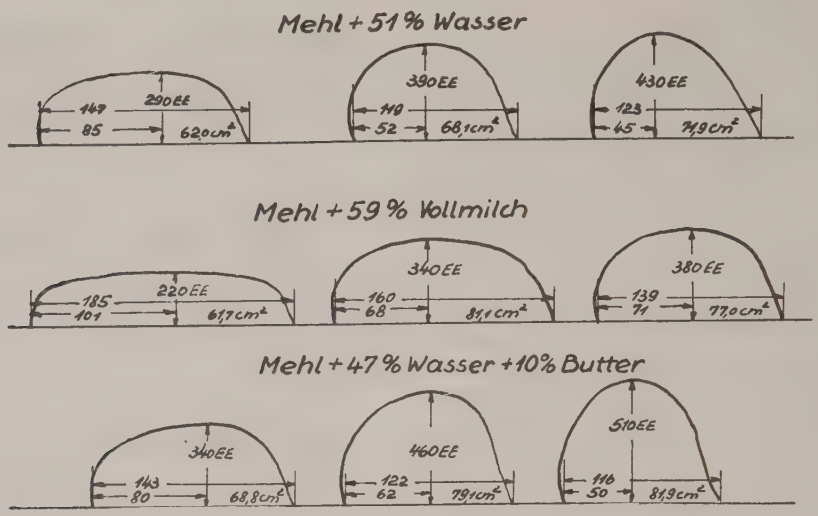


Abb. 11. Extensogramm verschiedener Mehlteige mit verschiedenen Zusätzen

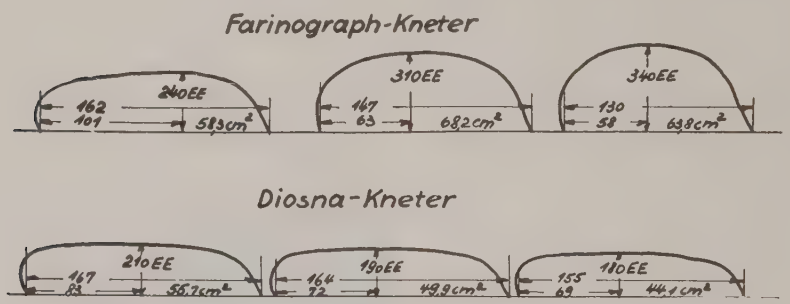


Abb. 12. Beinflussung der Extensogramme durch die Knetart

Tabelle 1

der im Höppler-Konsistometer ermittelten Fließgeschwindigkeiten an Mehlteigen. Konstante Belastung: 500 g

1. Mehl

1. Messung:	0,0675	mm/cec
2. Messung:	0,104	,,
3. Messung:	0,077	,,
4. Messung:	0,122	,,
5. Messung:	0,156	,,

2. Mehl

1. Messung:	0,151	mm/sec
2. Messung:	0,156	,,
3. Messung:	0,150	,,
4. Messung:	0,198	,,
5. Messung:	0,250	,,
6. Messung:	0,125	,,
7. Messung:	0,132	,,
8. Messung:	0,143	,,
9. Messung:	0,167	,,

3. Mehl + 10% Butter

1. Messung:	0,20	mm/sec
2. Messung:	0,19	,,
3. Messung:	0,17	,,
4. Messung:	0,41	,,
5. Messung:	0,40	,,
6. Messung:	0,20	,,

dünn sein, daß ein Fließen eintritt, sie muß aber auch so weich sein, daß sie beim Streichen das zarte Waffelblatt nicht zerbricht.

Die Konsistenz der Masse ändert sich stark mit der Temperatur und, infolge der Zutaten, auch mit der Zeit, und das ist ein Faktor, der bislang eine betriebliche Messung sehr erschwert hat; denn wenn die erforderliche Konsistenz bei der Herstellung eingehalten wird, wird die Messung sofort zunichte gemacht, wenn die fertiggestellte Ware nicht gleich verarbeitet wird. Solange also keine kontinuierliche Herstellung des gesamten Artikels möglich ist, hat die Konsistenzmessung wenig Sinn.

Die Prüfung von Schokoladen-Massen wurden von uns noch nicht durchgeführt, und ich möchte daher abschließend noch über einige Versuche an verschiedenen Syrupen und an Bienenhonig berichten, die wir mit dem Kämpf-Viskosimeter durchgeführt haben. Während Syrup eine rein newtonsche Flüssigkeit ist, hat Honig verschiedene rheologische Eigenschaften. Im allgemeinen gehorcht er dem newton-

ien Ansatz, er kann aber auch thixotrop d dilatant sein.

Zur Untersuchung standen 80%iger Sy-p, Kapillär-Syrup, Malz und Bienen-nig, dessen Herkunft nicht bekannt war. jedem dieser Stoffe wurden hinter-ander 10 Meßreihen durchgeführt, indem Fallgeschwindigkeit bei verschiedener lastung gemessen wurde. Wenn man die haltenen Werte über der Belastung auf-igt, ergeben sich Punktfolgen, die, wie erwarten war, ohne weiteres durch Ge-den verbunden werden können. Eine ge-ge Streuung wird durch Temperaturein-sse hervorgerufen. Beim Bienenhonig rde die Viskosität mit jeder Messung ringer, so daß man hier auf ein thixo-pes Verhalten schließen kann, was nach yce-Jones bei Heidehonig der Fall in soll.

Ich habe in groben Zügen ein Bild n den Viskositätsproblemen in der ckerei gezeichnet und habe dieses Bild ehr von der praktischen als von der issenschaftlichen Seite angesehen. Wenn h noch einmal kurz zusammenfasse, so festzustellen, daß Mehlteige struktur-skose Stoffe sind, bei denen teilweise sehr he Festigkeiten auftreten. Die praktische eurteilung erfolgt durch empirische Geräte, ährend wissenschaftlich einwandfreie Ge-te noch nicht im Gebrauch sind. Ähnlich gen die Verhältnisse bei Butter und Fett, ährend Honig und Syrup auch mit bsolut-Viskosimetern praktisch gemessen erden können. Im Augenblick ist es noch , daß die Praxis für alle Stoffe der Bäk-erei noch kein unbedingtes Interesse an eßgeräten hat, aber je mehr die Grund-genforschung in die Geheimnisse des ackvorgangs eindringt, um so mehr wächst uch das Bedürfnis, die Viskositäten mit heologisch einwandfreien, praktischen Be-iebsgeräten zu messen.

Zusammenfassung

Das Ziel exakter rheologischer Untersuchungen für e Bäckerei ist die Qualitätssicherung und Qualitäts-höhung der Fertigprodukte durch eine schärfere Er-ssung der Teigbeeinflussung bei seiner Herstellung. ine große Rolle spielen rheologische Methoden aber uch bei der Beurteilung der Rohstoffe, vor allem dem ehl, durch Untersuchung an Probeteigen und ausge-aschenem Kleber.

Bei den Teigen handelt es sich um plastisch-elastische offe, deren Konsistenz in breiten Grenzen zwischen issig, zähflüssig, plastisch und fest schwanken kann. ie Messungen erstrecken sich daher über einen sehr großen Zähigkeitsbereich. Zunächst wird über die Ergebnisse berichtet, die bis jetzt auf rheologischem Gebiet für die Bäckerei vorliegen, und anschließend werden spezielle Probleme beleuchtet, die bei den verschiedenen Suspensionen auftreten: Viskosität von Waffelteigen und Eiweißmassen, Konsistenzmessungen von Brotteigen, Keksteigen und Brotkrume sowie rheologische Untersuchungen an Überzugsschokolade. Schließlich wird der Einfluß der anderen Teigkomponenten, wie Fett, Zucker, Fremdeiweiß auf die Konsistenz der Teige behandelt.

Es wird ein Überblick über die vorhandenen Meßmethoden gegeben und ihre Anwendung auf die Objekte der Bäckerei im Zusammenhang mit Modellversuchen kritisch betrachtet.

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Umstätter (Berlin)

Buzágh (Budapest): Es sind mir nur wenige Arbeiten bekannt über die Viskosität von Stärkesuspensionen, insbesondere von kleberhaltigen Stärkesuspensionen. Wir haben die Viskosität einer bestimmten Stärkesuspension gemessen. Wir haben die Suspensionen mit zunehmender Konzentration mit Kleber versetzt. Die Viskosität ändert sich entsprechend einer Maximumkurve.

Ich glaube, daß diese Erscheinung mit der Adsorption des Klebers an der Stärke zusammenhängt.

Winterberg (Hannover): Über die Adsorption des Klebers ist noch nicht alles bekannt. Ich weise auf die Arbeiten von Hess, der neuerdings die Kleberaufteilung im Mehl als Haft- und Zwickelproteine ansieht, hin.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Hingewiesen sei auf die Arbeiten von Hlynka und Anderson*), in der eine Beschreibung eines Absolut-Extensometers enhalten ist. Er teilt Versuche mit bromierten Mehlen mit, bei denen die Relaxationsspektren sich in charakteristischer Weise verschieben.

Zeidler (Berlin): Die Probleme ähneln denen auf dem Anstrichmittelgebiet. Frage? Liegen Erfahrungen vor über den Einfluß der Korngröße der Stärke auf die Fließfähigkeit?

Winterberg (Hannover): Wir haben nur Messungen vorgenommen an Mehl, wie es in der Bäckerei anfällt, und da tritt Stärke nur in Korngrößen von 5 bis 50 μ auf.

Buzágh (Budapest): Wir haben an Bariumsulfat solche Messungen ausgeführt; die Viskosität hing sehr von der Teilchengröße ab.

Winterberg (Hannover): In einer Arbeit von Fitzgerald**) ist ein neues amerikanisches Meßgerät beschrieben, das die Schwingung zur Messung der Viskosität an Teigen verwenden will, und zwar soll es auch im Handel zu haben sein.

*) Proc. of II. nol. Internat. Congress on Rheology (Oxford 1953) Vortrag: G. N. Harrison.

**) E. R. Fitzgerald und J. D. Ferry, J. Coll. Science 8, 1 (1953).

Schultze (Hannover): Leider kennt man bis heute noch kein wirklich exaktes Absolutviskosimeter für nicht-newtonsche Flüssigkeiten. Auch das Höppler-Konsistometer ist für solche Medien ein gewagtes Gerät; es ist möglich, daß es sich einmal absolut wird eichen lassen.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Es ist mathematisch schwierig, komplizierte Verformungsvorgänge zu untersuchen. Viele Rheologen glauben, die Rhe logie auf die allereinfachste Erscheinung konze trieren zu müssen. Dieser Gesichtswinkel ist wo zu eng. Die zeitlichen Verformungsvorgänge un das Stromprofil spielen eine Rolle. Wenn d Stromprofil nicht linear ist, dann liegt schon in d Definition die Schwierigkeit. Bevor dieses Proble des anomalen Stromprofils nicht einwandfrei gelö ist, dürfen wir keine Hoffnung haben, auch n einigermaßen klar zu sehen.

Aus dem Institut für Kolloid-Chemie und Kolloid-Technologie der Eötvös-Loránd Universität, Budapest (Ungarn)

Über die Stabilität und Thixotropie der Montmorillonitsuspensionen*)

Von A. Buzágh

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

Es sind genau 25 Jahre vergangen, seit die ersten systematischen Untersuchungen über die Bentonitprobleme angefangen wurden. Diese Forschung wurde hier im Kaiser-Wilhelm-Institut in der Freundlichschen Abteilung entwickelt. Als mehrjähriger Mitarbeiter von Freundlich fühle ich mich sehr glücklich, daß ich an den diesbezüglichen anfänglichen Arbeiten teilnehmen konnte.

Das wichtigste, was vor 25 Jahren festgestellt wurde, ist das Folgende: 1. Aus den Bentoniten — wenigstens aus gewissen Sorten — lassen sich mit Wasser, allein durch die Änderung der Konzentration, ganze Serien von dispersen Systemen darstellen. Man kann, von den stabilen Suspensionen ausgehend, über die thixotropen Teige ganz bis zu den unstabilen Suspensionen alle Übergänge verwirklichen. 2. Die Kolloideigenschaften, so natürlich auch die rheologischen Eigenschaften der Bentonite, sind mit der reversiblen Basenaustauschfähigkeit in enger Beziehung. 3. Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der Alkali-, der Erdalkali- und der Wasserstoffbentonite. 4. Die charakteristischen Eigenschaften der Bentonite sind ihrem Hauptbestandteil, dem Montmorillonit, zuzuschreiben. 5. Die peptisierten Bentonitsuspensionen sind strömungsdoppelbrechend, sie bestehen also aus anisodimensionalen Teilchen. Es besteht eine enge Beziehung zwischen der Strömungsdoppelbrechung und der Thixotropie. 6. Es können nicht nur kollo ide, sondern auch grobe Systeme Thixo tropie zeigen.

Seit diesen ersten Feststellungen ist di Bentonitliteratur und zugleich die Literatu derThixotropie lavinenartig angeschwolle Dank der umfangreichen Arbeiten sind wi über die kristallographischen, chemische und physikalischen Eigenschaften der Mont morillonite recht gut orientiert. Bezüglic ihrer Kolloideigenschaften ist aber die Lag weniger beruhigend. Und dies bezieht sic natürlich um so mehr auf die Bentonite Bezüglich der Stabilität, der Koagulation der Thixotropie und überhaupt der rheolo gischen Eigenschaften der Betonitsuspen sionen findet man zahlreiche widerspre chende Angaben. Wir sind nicht einmal i der Lage, die Richtlinien anzugeben, wi die Bentonite von kolloidchemischen Ge sichtspunkten aus eindeutig definiert wer den sollen, obwohl für die Anwendbarkei der Bentonite nicht so sehr die chemische als vielmehr die kolloidchemischen Eigen schaften maßgebend sind.

Die Ursachen dieser Mängel sind — glaube ich — hauptsächlich in zwei Mo menten zu suchen. Einmal wurden di meisten Untersuchungen mit nicht genü gend gereinigten, sondern höchstens mi zentrifugierten oder dialysierten Bentonit suspensionen, also mit nicht genügend defi nierten Systemen ausgeführt. Es sind ja di Bentonite im allgemeinen Mischkörper neben Montmorillonit enthalten sie auch andere Tonbestandteile, von deren Art un Menge ihre Kolloideigenschaften stark be

*) Vortrag gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

beeinflußt werden. Zweitens wurde eine wesentliche Variable, nämlich der Dispersitätsgrad wenig oder wenigstens nicht genügend beachtet. Und dies gilt meistens auch für solche Untersuchungen, die übrigens mit weitgehend einheitlichen Systemen, z. B. mit reinen Montmorillonitsuspensionen, ausgeführt wurden. Nun ist es in der Kolloidik mehr geläufig, welch eine maßgebende Rolle die Teilchengröße bei den dispersen Systemen spielt und daß die Dispersitätsgradfunktionen der Eigenschaften von Kolloiden niemals lineare Funktionen sind, sondern meistens extreme Werte aufweisen. Es ist somit nicht verwunderlich, wenn man zwischen den verschiedenen Bentoniten kolloidchemisch wesentliche Unterschiede findet, obwohl dabei rein chemisch keine bedeutsamen Differenzen festzustellen sind.

Dies waren die leitenden Prinzipien bei unseren Untersuchungen, über deren Ergebnisse ich bei dieser Gelegenheit einiges anführen möchte. Die Fragestellung ist anscheinend einfach. Welche Variablen sind für die Kolloideigenschaften der Montmorillonite bestimmend, und auf welche Faktoren sind die individuellen Eigenschaften der einzelnen Montmorillonite zurückzuführen? Es tritt hier zunächst eben die Frage des Dispersitätsgrades auf.

Es wurde von dem Grundgedanken ausgegangen, daß die hochdispersen Montmorillonite — wie auch die anderen Tonmineralien — etwa eine Art der Kolloidelektrolyte darstellen und z. B. zu den höheren Fettsäuren, bzw. ihren Salzen parallel gestellt werden können. Für diese sind vor allem die elektrochemischen Eigenschaften und die Assoziationsfähigkeit charakteristisch. Andererseits kommen die Montmorillonite auch im grobdispersen Zustand vor; in diesem Falle ist mehr das Heranziehen von Suspensionsprinzipien berechtigt. Man kann somit von zwei entgegengesetzten Richtungen an das Gebiet der Bentonitprobleme herandringen.

Wir sind bei unseren Untersuchungen eigentlich stets von Wasserstoffmontmorilloniten ausgegangen. Jedenfalls wurden aus verschiedenen Naturbentoniten zunächst reine Alkalimontmorillonite dargestellt. Die wässerigen Bentonitsuspensionen wurden mit entsprechender Menge von Natriumkarbonat, Natriumfluorid oder Natriumoxalat versetzt. Die Menge dieser Salze war mit der der austauschbaren Kationen äquivalent. Die Kalziumionen werden dadurch infolge der Bildung von unlöslichem Kalziumsalz ausgefällt. Der durch Eindampfen erhaltene Rückstand wurde im Wasser suspendiert und mit Alkohol 1 : 1 versetzt, dann wurde die Suspension aufgewärmt. Durch diese Maßnahmen wurde erreicht, daß sich der Alkalimontmorillonit von den anderen, eventuell anwesenden Tonmineralien, trennen ließ. Die anderen Tonmineralien, wie Kaolinit, Beidellit, Illit usw. koagulieren nämlich in alkoholischer Lösung; der Alkalimontmorillonit bildet dagegen eine stabile, nicht auszentrifugierbare Suspension. Durch Zentrifugieren lassen sich also die genannten Tonmineralien ausschleudern, der reine Alkalimontmorillonit bleibt aber in der Suspension und läßt sich durch Eindampfen in trokkenem Zustand gewinnen. Diese Methode ist für technische Zwecke auch zur quantitativen Bestimmung des Montmorillonits anwendbar.

Aus dem Alkalimontmorillonit wurde Wasserstoffmontmorillonit hergestellt. Wenn man die Umwandlung mit verdünnter alkoholischer Salzsäurelösung bei niedriger Temperatur (möglichst unter 0°) ausführt, so wird das Gitter des Montmorillonits nicht wesentlich angegriffen. Auf diese Weise lassen sich Wasserstoffmontmorillonite herstellen, deren Basenaustauschfähigkeit (S- und T-Wert) mit dem der Alkalimontmorillonite, aus denen sie hergestellt sind, weitgehend übereinstimmt.

Die T-Werte (austauschbare Kationen in mg/100 g) der aus verschiedenen Bentoniten darstellbaren Wasserstoffmontmorillonite schwanken etwa zwischen 75 und 100. Man ist sehr leicht geneigt, die individuellen Verschiedenheiten in dem kolloidchemischen Verhalten der verschiedenen Montmorillonite bzw. Bentonite auf diese kristallchemischen Unterschiede zurückzuführen. Es ist nicht zu bezweifeln, daß die im Gitter auftretenden Abweichungen in dieser Beziehung eine wesentliche Rolle spielen. Andererseits können aber Individualitäten ebensogut ausschließlich auf der Verschiedenheit des Dispersitätsgrades beruhen.

Um diese Frage näher zu prüfen, wurden Untersuchungen mit Montmorilloniten von verschiedener Basenaustauschfähigkeit und von verschiedener Teilchengröße ausgeführt.

Es wurden aus den Suspensionen der aus verschiedenen Bentoniten dargestellten Natriummontmorillonite durch Zentrifugieren

verschiedene, annäherungsweise homodisperse Fraktionen isoliert. Die Fraktionen wurden — wie bereits angegeben — in Wasserstoffmontmorillonite umgewandelt.

Es lassen sich bereits bemerkenswerte Beziehungen feststellen, wenn man die Azidität der verschiedenen Wasserstoffmontmorillonite in Abhängigkeit der Teilchengröße und der Suspensionskonzentration vergleicht. Die Wasserstoffionkonzentration der Suspensionen wurde potentiometrisch bestimmt. Es ergab sich, daß sich die Wasserstoffionkonzentration mit zunehmender suspendierter Menge anfangs fast linear, streng genommen entsprechend einer exponentialen Funktion $[H^{\cdot}] = k \cdot m^n$ ändert, wo k und n Konstanten sind, m bedeutet die suspendierte Menge in g/100 ml.

Abb. 1 zeigt diese Abhängigkeit bei den Suspensionen von gleichem T-Wert, für $T = 82$ und bei verschiedener Teilchengröße.

Man sieht, daß die Azidität stark von dem Dispersitätsgrad abhängig ist; der Verlauf der Kurven zeigt aber zugleich auch eine Abhängigkeit von der Basenaustauschfähigkeit. Bei Abb. 2 z. B. die Kurven der Suspensionen mit 98 T-Werten.

Der Verlauf dieser Kurven ist wesentlich steiler als bei den Suspensionen mit kleineren T-Werten; die Azidität nimmt also mit zunehmendem T-Wert zu.

Die Konstante n ist für die Basenaustauschfähigkeit, die k-Konstante mehr für den Dispersitätsgrad charakteristisch. — Wie Tabelle 1 zeigt, sind die n-Werte bei einem gleichen T-Wert von der Teilchengröße weitgehend unabhängig, dagegen zeigen die k-Werte eine bedeutsame Zunahme mit abnehmender Teilchengröße.

Tabelle 1

$[H] = k \cdot m^n \cdot$			m = g/100 ml	
	$T = 82$		$T = 98$	
r / μ /	k	n	k	n
~ 0,015	0,00058	0,79	0,00112	0,96
~ 0,025	0,00042	0,77	0,00095	0,94
~ 0,15	0,00027	0,80	0,00078	0,98
~ 0,60	0,00018	0,82	0,00031	0,95

Diese Ergebnisse sprechen weitgehend dafür, daß sich der Wasserstoffmontmorillonit mit der Basenaustauschfähigkeit und mit der Teilchengröße weitgehend definieren läßt.

Weiter wurde der Einfluß der Azidität auf die Stabilität der Montmorillonitsuspensionen untersucht. Dies erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen, einmal auf Grund der Bodenkörperregel, dann mit Koagulationsversuchen.

Im ersteren Falle wurden verschiedene relative Montmorillonitmengen im Wasser suspendiert; die Suspensionen blieben wochenlang stehen, inzwischen oft zusammengeschüttelt, schließlich zentrifugiert, und der nicht auszentrifugierbare Anteil wurde bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 3.

Die obere Kurve bezieht sich auf den Montmorillonit mit einem T-Wert von 98 und die untere auf den mit einem solchen von 82. Die Teilchengröße war in beiden Fällen nahe dieselbe, etwa 4 μ. Man

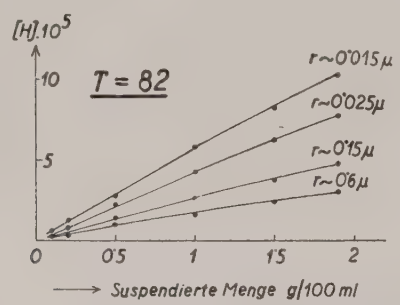


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Wasserstoffionkonzentration von der suspendierten Menge bei **T = 82** und bei verschiedener Teilchengröße

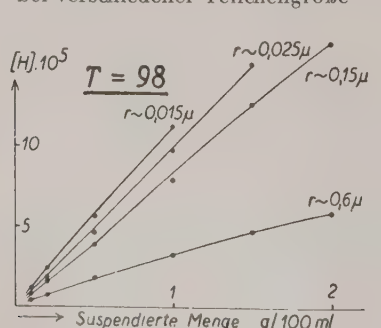


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Wasserstoffionkonzentration von der suspendierten Menge bei **T = 98** und bei verschiedener Teilchengröße

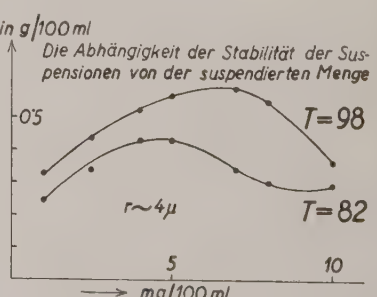


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Konzentration der auszentrifugierten Suspensionen von der suspendierten Menge

sieht, daß die Bodenkörperregel in beiden Fällen gültig ist. Wichtig ist aber dabei, daß die Stabilität der Suspensionen mit einem größeren T-Wert größer ist als die der Suspensionen mit einem kleineren T-Wert. Die Gültigkeit der Bodenkörperregel, bzw. das Maximum der Kurven spricht dafür, daß zwischen den Teilchen keine Aggregation auftritt.

Bei der zweiten Methode wurde der Einfluß von neutralen Elektrolyten auf die Stabilität der Suspensionen untersucht. Es wurden die Koagulationswerte bestimmt. Dies ist bei den hochdispersen Suspensionen ohne Schwierigkeiten möglich, der Koagulationspunkt läßt sich ziemlich scharf feststellen.

Wie die in der Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, ist sowohl die Wertigkeitsregel, wie die Aktivitätskoeffizientenregel von Ostwald gültig; die verschiedenen starken Elektrolyte koagulieren bei

Tabelle 2

K = Koagulationswert millimol/l
f_+ = Aktivitätskoeffizient

	$r \sim 15$ mμ			
	$T = 82$		$T = 98$	
	K	f_+	K	f_+
NaCl	110	0,68	185	0,61
Na_2SO_4	65	0,69	120	0,605
Na_3PO_4	50	0,695	105	0,59
$CaCl_2$	2,4	0.68	4,0	0,61
$MgSO_4$	1,6	0,695	2,4	0,62
$AlCl_3$	0,25	0,67	0,4	0,60

gleichen Werten des Aktivitätskoeffizienten die Suspensionen des Wasserstoffmontmorillonits. Der Unterschied zwischen den Suspensionen mit zwei verschiedenen T-Werten kommt auch in diesem Fall zum Ausdruck. Die Suspension mit einem höheren T-Wert ist gegenüber den Elektrolyten weniger empfindlich als die mit einem kleineren T-Wert; die Koagulationswerte und dementsprechend die f_+-Werte sind bei der ersten Suspension größer als bei der letzten. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß zum Charakterisieren der hochdispersen Montmorillonite auch die Koagulationswerte der starken neutralen Elektrolyte bzw. die zugehörigen Aktivitätskoeffizientenwerte angewendet werden können.

Bei den groben Suspensionen sind die Verhältnisse nicht mehr so einfach. Die Koagulationswerte lassen sich infolge der Sedimentation nicht einwandfrei bestimmen. Immerhin kann man den Einfluß der Elektrolyte auch auf das Verhalten der groben Montmorillonitsuspensionen untersuchen. Dazu bietet die Änderung des Sedimentvolumens infolge der Wirkung der verschiedenen Zusätze eine Möglichkeit. Diese Untersuchungen greifen gleichfalls auf die im Freundlichschen Institut ausgeführten Versuche über das Sedimentvolumen der Quarzsuspensionen zurück. Es konnte vor 25 Jahren gezeigt werden, daß das Sedimentvolumen hydrophober Suspensionen von der Haftfähigkeit zwischen den Teilchen abhängig ist. Je größer die Haftfähigkeit, um so größer ist das Sedimentvolumen. Bei geringer Haftfähigkeit gleiten nämlich die Teilchen aneinander vorbei und sammeln sich in dichter Packung am Boden. Bei großer Haftfähigkeit rollen sie nicht, bleiben mit Ecken und Kanten haften und ergeben ein größeres Sedimentvolumen. Das Sediment des Quarzpulvers in reinem Wasser fließt, wenn man das Gefäß schräg hält. Es läßt sich aber schwer aufschütteln.

Werden die Quarzteilchen in Lösung eines Koagulators suspendiert, dann ergeben sie ein lockeres Sediment, das sich leicht aufschütteln läßt; es fließt aber nicht.

Dieselben Verhältnisse findet man auch bei den groben Suspensionen des Wasserstoffmontmorillonits. Wie die Kurven in der Abb. 4 zeigen, nimmt das Sedimentvolumen in Anwesenheit von Neutralsalzen mit ein- und zweiwertigen Kationen bei zunehmender Konzentration zu und nähert sich einem Grenzwert. In Anwesenheit von $AlCl_3$ ändert sich das Sedimentvolumen entsprechend einer Maximumkurve das Maximum tritt im isoelektrischen Punkt auf.

Es ist — wie dies Abb. 5 zeigt — auch in diesem Falle so wie beim Quarz, daß das

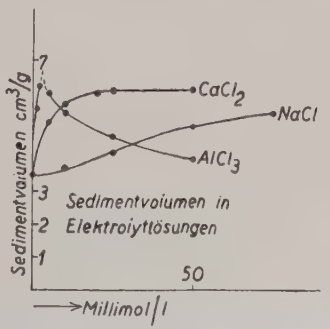


Abb. 4. Der Einfluß der verschiedenen Elektrolyte auf das Sedimentvolumen der Wasserstoffmontmorillonitsuspensionen

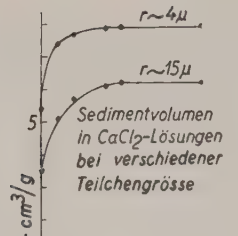


Abb. 5. Sedimentvolumen und Teilchengröße

Sedimentvolumen umso größer ist, je kleiner die Teilchen sind.

Nun hat Hofmann diesen vor 25 Jahren erkannten Sedimenteffekt seiner Vorstellung über die Kartenhausstruktur zugrunde gelegt, um die thixotropen Eigenschaften der Bentonite zu deuten. Gegenüber seiner Vorstellung kann man prinzipiell keine Einwände erheben. Die Existenz der Kartenhausstruktur läßt sich ja auf verschiedene Weise beweisen. Es scheint mir aber, daß diese Vorstellung gewissermaßen doch ergänzt werden muß, um über die Thixotropie ein einheitliches Bild zu schaffen. Diese Ergänzung betrifft gleichfalls den Dispersitätsgrad.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß eine Kartenhausstruktur ebensogut aus Kolloidlösungen infolge der Koagulation der Teilchen wie aus groben Suspensionen infolge der Sedimentation entstehen kann, falls dies übrigens die Kraftwirkungen der Teilchen ermöglichen; und es kann in beiden Fällen die Erscheinung der Thixotropie auftreten. Die Verhältnisse sind in diesen zwei extremen Fällen zweifellos sehr ähnlich, aber doch nicht identisch. Bei den Kolloidlösungen kommt ja das thixotrope Gel stets infolge der perikinetischen Koagulation zustande; bei der Entstehung von groben thixotropen Teigen spielt dabei auch die Sedimentation und eventuell auch die orthokinetische Koagulation eine wesentliche Rolle. Es sind jedenfalls alle Übergänge zwischen diesen extremen Fällen zu erwarten.

Sehr deutlich lassen sich diese Effekte bei den Alkalimontmorilloniten erkennen. Aus den reinen hochdispersen Alkalibentoniten lassen sich bekanntlich mit Wasser je nach der Konzentration entweder stabile Sole oder thixotrope Gele darstellen; aus grobdispersen Bentoniten erhält man entweder sedimentierende Suspensionen oder thixotrope Teige, und das ist wieder nur eine Frage der Konzentration.

Es fragt sich nun einerseits, in welchem Maße die Aggregation der Teilchen in hochdispersen Systemen von dem Dispersitätsgrad abhängig ist, und andererseits in welchem Maße die Stabilität und die Thixotropie der groben Teige durch die Sedimentation, im Grunde genommen durch die Teilchengröße, beeinflußt wird.

Wir haben die erste Frage auf elektrochemischem Wege zu beantworten versucht. Dieser Weg wurde erstmals gleichfalls im Freundlichschen Institut eingeschlagen. Es wurde die Leitfähigkeit und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (KW) der Montmorillonitsuspensionen von verschiedenem Dispersitätsgrad in Abhängigkeit von der Suspensionskonzentration gemessen.

Die Abb. 6 zeigt die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen. Es sind hier auf der Ordinate die Werte der äquivalenten, also pro 1 g gerechneten Leitfähigkeit aufgetragen. Es ist vor allem die große Ähnlichkeit zu den Kurven, die von verschiedenen Verfassern bei den Salzen von höheren organischen Säuren festgestellt wurden, auffallend. Der Knickpunkt läßt sich auch in diesem Fall nicht anders als mit Aggregation der Teilchen erklären. Dieser tritt bei einer kleineren Konzentration auf, je gröber die Teilchen sind, um schließlich ganz zu verschwinden. Es läßt sich also sagen, daß der Aggregationsgrad mit der Teilchengröße zunimmt. Dies muß aber auch in der Thixotropie zum Ausdruck gelangen.

Bevor ich aber auf die letzte Frage näher eingehe, zeige ich die Ergebnisse der kataphoretischen Messungen.

Wie aus Abb. 7 zu ersehen ist, hängt auch die KW. sowohl von der Suspensionskon-

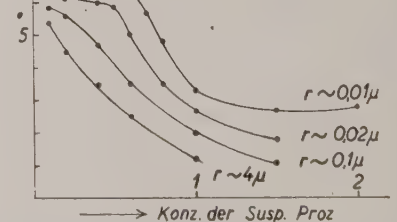


Abb. 6. Die Abhängigkeit der äquivalenten Leitfähigkeit der Montmorillonitsuspensionen von der Suspensionskonzentration bei verschiedener Teilchengröße

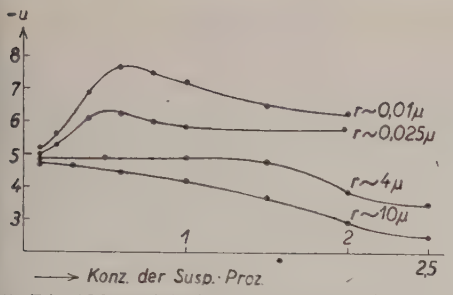


Abb. 7. Die Abhängigkeit der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Montmorillonitteilchen von Suspensionskonzentration und von Teilchengröße

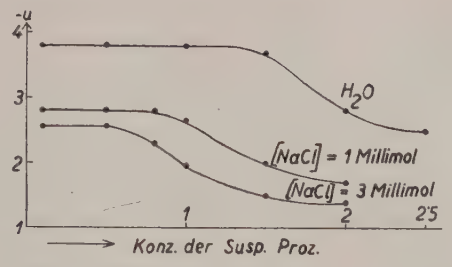


Abb. 8. Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Montmorillonitteilchen von der Suspensionskonzentration in Anwesenheit von NaCl

ntration wie auch von dem Dispersitätsad stark ab. Dies wurde erstmals gleichlls von Freundlich, später von Hauser nd Mukerjee festgestellt. Es ist hier ußerdem als eine Tatsache von prinzipieler Bedeutung festzustellen, daß bezüglich des Charakters der Kurven zwischen en hochdispersen Systemen und den grobdispersen Suspensionen ein wesentlicher nterschied besteht.

Bei den hochdispersen, kolloiden Systemen ändert sich die KW. entsprechend ner Maximumkurve, und das Maximum tritt im Gebiete des Knickpunktes der eitfähigkeit auf. Dies spricht dafür, daß ie kleinen Aggregate auch in diesem Falle — ie z. B. bei den Seifenlösungen — eine rößere Beweglichkeit haben als die Primärteilchen.

Mit der Zunahme der Teilchengröße verchwindet allmählich das Maximum. Bei roben Suspensionen ist die KW. zunächst nabhängig von der Konzentration, dann ritt aber eine steile Abnahme auf, u. zwar ei einer um so kleineren Konzentration, je röber die Teilchen sind. Diese Erscheiung läßt sich kaum auf die Aggregation n strengem Sinne zurückführen. Es läßt ich nämlich bei mikroskopischen Messunen unmittelbar beobachten, daß die durch ie zunehmende Konzentration bedingte ermehrung der Zahl der Teilchen zu einer egenseitigen sterischen Behinderung führt. chon bei 3 prozentigen Suspensionen treten nregelmäßigkeiten in dem Maße auf, daß eine eindeutigen Messungen mehr vorenommen werden können. Die gegenseitige terische Behinderung ist um so größer, je röber die Teilchen sind.

Daß aber dabei auch die gegenseitige aftfähigkeit der Teilchen eine Rolle spielt, eweisen die Messungen, die in Elektrolytösungen ausgeführt wurden. Die Abb. 8 eigt z. B. den Einfluß des NaCl-s. Es ist zu ersehen, daß sich der Wendepunkt, bei dem die KW. eine steile Abnahme zeigt, in Anwesenheit von NaCl nach kleineren Suspensionskonzentrationen verschiebt. Das NaCl wirkt als Koagulator; in seiner Anwesenheit wird also die Haftfähigkeit und somit natürlich auch die sterische Behinderung der Teilchenbewegung erhöht. — Es müssen bei der Thixotropie auch diese Wirkungen zum Ausdruck gelangen.

In der Tat lassen sich die angeführten Meßergebnisse mit den unmittelbar bestimmbaren Zahlenwerten der Thixotropie ohne Schwierigkeiten vergleichen.

Es wurde die Erstarrungszeit der Alkalimontmorillonitsuspensionen von gleicher Konzentration, aber von verschiedenem Dispersitätsgrad bestimmt.

Es ist an der Abb. 9 zu ersehen, daß die Erstarrungszeit der rein wässerigen Suspensionen mit zunehmender Teilchengröße zunächst steil abnimmt, dann durchläuft sie flaches Minimum, um dann langsam zuzunehmen. Es ist dabei sehr wesentlich, daß bei groben Teigen nach längerer Zeit eine deutliche Sedimentation auftritt; es scheidet sich eine Wasserschicht mit scharfer Grenze aus. Dies läßt sich bei den hochdispersen Gelen auch nach vielen Monaten nicht beobachten.

Versetzt man nun die Suspensionen mit einem Koagulator, z. B. mit NaCl, so ver-

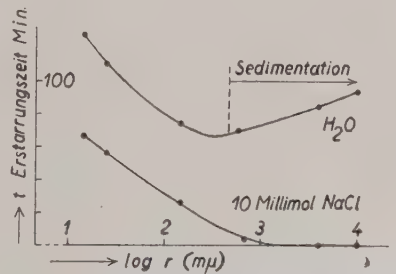


Abb. 9. Der Einfluß der Teilchengröße auf die Erstarrungszeit der Montmorillonitsuspensionen in Anwesenheit und ohne Anwesenheit von NaCl

schieben sich die Kurven nach unten, zugleich verschwindet das Minimum, und es bleibt die Sedimentation aus.

Ich glaube, daß der wesentliche Unterschied zwischen den hochdispersen und den grobdispersen Systemen — in Übereinstimmung mit dem vorangehend Gesagten — sehr deutlich ist. Bei der Thixotropie der hochdispersen Systeme ist nur die perikinetische Koagulation maßgebend, bei den groben Systemen spielt dabei auch die Sedimentation eine maßgebende Rolle, u. zwar in um so größerem Maße, je größer die Teilchen sind und je kleiner die Haftfähigkeit ist. Der Sedimentation wirkt die sterische Behinderung infolge der anisodimensionalen Form und das Aneinanderhaften der Teilchen entgegen. — Dies muß offenbar auch bei den rheologischen Messungen berücksichtigt werden.

Mit den angeführten Ergebnissen stimmen auch die Messungen der Reißfestigkeit von Bentonitfilmen überein. Stellt man aus Bentonitsuspensionen, die einen Koagulator enthalten, eingetrocknete Filme her, so läßt sich feststellen, daß sich die Reißfestigkeit der Filme mit der Konzentration des Koagulators entsprechend einer Maximum-Minimum-Kurve ändert. Vgl. Abb. 10.

Es ist in gegebenem Falle das Wichtigste, daß 1.) das Minimum der Reißfestigkeit bei solchen Filmen auftritt, die aus stark thixotropen Suspensionen hergestellt werden, und 2., daß sich aus feineren Suspensionen stärkere Filme herstellen lassen, und die Festigkeit der letzteren Filme von der Konzentration des Elektrolyts weniger abhängig ist.

Die Erläuterung ist sehr einfach: Aus den nicht koagulierbaren, aber sedimentierenden Suspensionen entstehen feste Filme, weil sich die Teilchen ungestört aufeinander lagern können. Aus den thixotropen Teigen erhält man dagegen — infolge der Bildung von Kartenhausstruktur — spröde Filme von kleiner Festigkeit. Bei den aus hochdispersen Suspensionen hergestellten Filmen sind diese Einflüsse infolge der dichteren Packung der Teilchen weniger ausgeprägt.

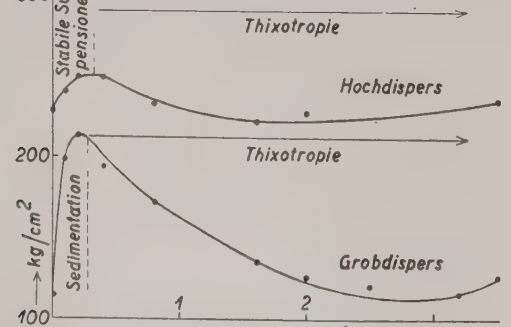


Abb. 10. Einfluß von NaCl auf die Reißfestigkeit der Bentonitfilme, die aus hochdispersen und aus grobdispersen Suspensionen hergestellt werden

Damit bin ich mit meinen Ausführungen zum Schluß gelangt. Ich glaube, daß auch die angeführten Ergebnisse weitgehend dafür sprechen, daß man auf dem Gebiete der Bentonitfragen ohne Berücksichtigung des Dispersitätsgrades niemals ein richtiges Bild schafft.

Alles, was ich sagte, ist nicht besonders neu. Die einschlägigen, prinzipiellen Grundlagen findet man in den Arbeiten, die aus der Freundlichschen Schule gekommen sind. — Ich bin äußerst froh, daß ich an dieser feierlichen Tagung teilnehmen kann und daß ich bei dieser Gelegenheit zur Erinnerung an meinen hochgeschätzten Lehrer und sehr geliebten Freund Herbert Freundlich zu seinen Lieblingsproblemen einige Beiträge anführen durfte.

Zusammenfassung

Der Verfasser hat im Freundlichschen Institut bereits vor 25 Jahren gezeigt, daß zwischen den Kolloideigenschaften der Naturbentonite (Peptisierbarkeit, Stabilität, Thixotropie, Strömungsdoppelbrechung) und den austauschbaren, bzw. durch Dialyse entfernbaren Alkali- und Erdalkaliionen eine enge Beziehung besteht. Die durch Dialyse entstabilisierten Bentonitsuspensionen lassen sich mit Elektrolyten wieder stabilisieren. Die Charakterzüge der Naturbentonite sind dem Wesen nach die des Montmorillonits. Ohne genaue Kenntnis der Eigenschaften des Montmorillonits sind die Naturbentonite eindeutig nicht charakterisierbar. Trotz des umfangreichen Versuchsmaterials sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch immer lückenhaft.

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Montmorillonitgehaltes ausgearbeitet, die zugleich die Darstellung von reinen Montmorillonitpräparaten gestattet. Es wurden vom Wasserstoffmontmorillonit ausgehend systematische Untersuchungen ausgeführt, um die Beziehungen zwischen den Kolloideigenschaften des Montmorillonits und seinen primären Eigenschaften (chemische Zusammensetzung und Dispersitätsgrad) festzustellen. Jedenfalls sind ihre Eigenschaften allein mit der chemischen Zusammensetzung nicht eindeutig definiert, es muß stets auch der Dispersitätsgrad als maßgebende Variable berücksichtigt werden. —

Auf Grund der Abhängigkeit der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von der Konzentration, sowie auf Grund der Beobachtungen über die Filmstrukturen werden neuere Gesichtspunkte zur Deutung der Stabilität und Thixotropie der Suspensionen herangezogen. Es wird dabei auf die Bedeutsamkeit der gegenseitigen sterischen Behinderung der Teilchen in ihrer Bewegung hingewiesen.

Diskussion

Diskussionsleiter K. Junkmann (Berlin)

Schultze (Hannover): Die Frage der Montmorillonite ist auch für die Praxis der Erdölbohrungen von ungeheurer Wichtigkeit, vor allem für die Bohrspülungen. Ihre Angaben über den Koagulationswert waren außerordentlich wichtig; denn wir kennen die Schwierigkeiten, die bei Bohrungen etwa in Salzüberhängen vorkommen durch die Koagulation, die in Bohrspülungen infolge der Löslichkeit des Salzes auftreten. Ist der Koagulationswert ein Relativwert? Sie geben feste Zahlen an. Beziehen sich diese auf eine bestimmte Ausgangsmenge?

Buzágh (Budapest): Koagulationswerte kann man nur bei hochdispersen Systemen bzw. kolloidalen Lösungen genau feststellen. Man bestimmt die Elektrolytkonzentration, bei der die Ausflockung eintritt. Die Zahlenwerte beziehen sich auf 1 Liter der kolloiden Suspension. Diese Werte sind weitgehend unabhängig von der Konzentration der Montmorillonit-Suspensionen.

Schultze (Hannover): Dann messen Sie die Millimole pro Liter Suspension, die koagulierend wirken, und bestimmen den Punkt, bei dem die Koagulation einsetzt.

Auerbach (Berlin): Sie setzt nach Zugabe einer 1%igen Kochsalzlösung oder einer 1 pro Mille Aluminiumchlorid-Lösung ein.

Schultze (Hannover): Ein anderer Hinweis: Bei Ölen und Schmierfetten haben wir es mit ähnlichen Systemen zu tun. Möglicherweise sind Schmierfette geeignetere Objekte zur Untersuchung der Thixotropie als Bentonite, die als Naturprodukte i. U. verunreinigt sind.

Buzágh (Budapest): Ich glaube, daß man mit Emulsionen solche Messungen ohne Schwierigkeiten ausführen könnte.

Schultze (Hannover): Die Frage des Dispersitätsgrades ist auch für Schmierfette von ganz ausschlaggebender Bedeutung.

Die enge rheologische Verwandtschaft zu Ihren Systemen ist klar erkenntlich. Ich glaube sogar, daß es leichter sein wird, Ihre Fragestellungen an Schmierfetten zu untersuchen als an Bentoniten, weil über die Struktur der Seifen in Schmierfetten fast noch mehr bekannt ist als über Bentonit-Suspensionen.

Buzágh (Budapest): Es wurden derartige Versuche auch mit anderen Systemen bereits durchgeführt.

Schultze (Hannover): Noch eine grundsätzliche Frage, sie betrifft die Schwierigkeit des Micellbegriffes: Wir vermeiden nach Möglichkeit die Benützung des Ausdrucks Micelle. Sie sprachen von Kartenhausstrukturen. Handelt es sich um ungeordnete Hartley-Micellen oder um geordnete Molekülkomplexe? Die Vorstellung eines Ordnungszustandes sagt mir mehr zu.

Buzágh (Budapest): Ich möchte den Ausdruck Micelle lediglich Kolloidteilchen vorbehalten, die mit elektrischer Doppelschicht verbunden, also elektrisch aufgeladen sind. Aber sonst hängt die Kartenhaus-Struktur überhaupt nicht mit der micellaren Struktur zusammen.

Schultze (Hannover): Die Frage ist, ob Aufladung, z. B. das Helmholtzsche Potential, nicht auch für den Ordnungszustand eine Rolle spielen könnte. Wir wissen ja vorläufig viel zu wenig davon.

Buzágh (Budapest): Die Koagulation hängt natürlich mit der Aufladung der elektrischen Doppelschicht zusammen.

Auerbach (Berlin): Die erste Kurve ergab ja ungefähr eine Proportionalität der H-Ionen-Konzentration mit der Oberfläche, wenn man es so umrechnet. Dagegen stimmt es nicht bei der Leitfähigkeit, natürlicherweise.

Schultze (Hannover): Dies hat Herr Kollege Buzágh klar auseinandergesetzt. Daß die Kurven nachher abfallen, ist erklärlich. Aber was beim Maximum geschieht, das ist unklar.

Buzágh (Budapest): Das möchte ich so erklären: im Maximum tritt eine Assoziation auf, es entstehen die Sekundärteilchen, aufgeladene Micellen. Die Wirkung der Sekundärteilchen ist größer als die der Primärteilchen.

Schultze (Hannover): Eine Arbeitshypothese haben wir für unsere Schmierfette natürlich auch, aber es ist so, daß sie bei weitem noch nicht ausreicht, um eine theoretische Grundlage zu bilden. Sie ist erst dann in vollem Umfange wertvoll, wenn sie uns an einem völlig unbekannten System die Ergebnisse und die Gestalt der Kurve voraussagen kann, und das dürfte vorläufig noch sehr schwierig sein.

Laboratorio de Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien

Taktosole und Mesophasen*)

Von H. Zocher

(Eingegangen am 2. Juli 1954)

Für das Verständnis der Beziehungen der Taktosole zu den Problemen der kolloiden Lösungen und der Rheologie dürfte ein historischer Rückblick nützlich sein. Schon zu Beginn des Studiums der von Freundlich und Mitarbeitern entdeckten Strömungsdoppelbrechung der Vanadinpentoxydsole beobachtete ich, daß die Richtung der optischen Anisotropie entgegen der damaligen Meinung im allgemeinen nicht mit der Strömungsrichtung übereinstimmt, sondern nach der Richtung zum Geschwindigkeitsgradienten zu abweicht. Dies führte

*) Eingereicht als Vortrag auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954. Gekürzte Fassung eines der Vorträge, die der Verfasser 1953 im Fritz Haber-Institut auf Einladung von Prof. M. von Laue sowie an einer Reihe anderer wissenschaftlicher Institute auf Einladung der Vorstände, insbesondere Prof. K. F. Bonhoeffer, gehalten hat. Für die Ermöglichung dieser Reise ist er dem Brasilianischen Forschungsrat (Conselho Nacional de Pesquisas) zu wärmstem Danke verpflichtet.

ich darauf zurück, daß die in Flüssigkeitsschichten ungleicher Geschwindigkeit befindlichen langgestreckten Kolloidteilchen verschieden rasche Drehbewegungen ausführen müssen, je nachdem ihr vorderes Ende durch die thermische Bewegung in die schnellere oder in die langsamere Schicht gedreht wird (1). Diese Auffassung wurde später durch P. Boeder u. a. (2) quantitativ ausgearbeitet.

Wenn es auch in vielen Fällen sehr wahrscheinlich schien, daß die Orientierung demgemäß nur durch die Einwirkung des Dispersionsmediums auf die einzelnen nicht kugeligen Teilchen zustande kommt und dementsprechend das Verschwinden der Anisotropie nach Aufhören der Bewegung, die Relaxation, durch die unbehinderte Brownsche Bewegung derselben bedingt ist, so zeigte doch das Studium der konzentrierteren bzw. gealterten Systeme, daß hier zweifellos auch Kräfte zwischen den Teilchen eine Rolle spielen. Kräfte, welche einen Zusammenhalt der Teilchen untereinander bewirken, müssen aber ihrerseits zu einer Orientierung führen, entsprechend einer Deformation der als gelartig zu betrachtenden Volumelemente. Derartige Kräfte zeigen sich außer in der eigentlichen Gelbildung bereits in den Viskositätsanomalien, die Freundlich als Fließelastizität, Wo. Ostwald als Strukturviskosität bezeichnet hat. Ihre Abhängigkeit von der Verteilung des Kolloids im Dispersionsmedium und die durch sie bewirkte Gruppenbildung führt zu Thixotropie.

Es zeigte sich, daß die Relaxationszeit, wie zu erwarten, mit zunehmendem Alter zunimmt, ja, daß an konzentrierteren alten Solen gar keine Relaxation zu beobachten ist. Mikroskopische Präparate solcher Sole zeigten eine Doppelbrechung, deren Verteilung wohl von den Bewegungen bei der Herstellung abhängen, sich aber zeitlich praktisch nicht veränderten. So schien es fraglich, ob es sich hier überhaupt noch um eine durch Strömung erzeugte, äußerst langsam abklingende Orientierung handle oder vielmehr um einen Gleichgewichtszustand, in dem sich die stäbchen- oder fadenförmigen Kolloidteilchen spontan einander parallel geordnet haben. Die Untersuchung dieser Frage führte zur Entdeckung der Taktosole (3).

Taktosole sind leicht bewegliche anisotrope kolloide Lösungen, in denen sich ausgesprochen nichtkugelige Kolloidteilchen unter Aufrechterhaltung erheblicher Abstände — notwendig zur Beweglichkeit — einander parallel gestellt haben. Sie scheiden sich aus verdünnteren Lösungen ab wie eine zweite flüssige Phase in niedermolekularen Systemen, z. B. bei Phenol-Wassergemischen. Ihre Anisotropie entspricht der von Mesophasen, jener Aggregatzustände zwischen dem amorphen Zustand und den Kristallen. Die zu der Hauptachse senkrechten Richtungen sind zwar von dieser verschieden, untereinander aber gleichwertig. Es besteht Rotationssymmetrie in Bezug auf alle Eigenschaften, nicht nur in Bezug auf die Optik, wie bei einachsigen Kristallen. Die Anordnung der Kolloidteilchen im Taktosol ist durchaus analog der der langgestreckten Moleküle in nematischen Phasen, z. B. der des *p*-Azoxyanisols. In den smektischen Phasen (z. B. *p*-Azoxybenzoesäureäthylester) dagegen sind die Moleküle nicht nur mit ihrer Längsachse parallel gestellt, sondern durch seitliche Verankerung in — zur Symmetrieachse senkrechten — Schichten von gleichmäßigen Abständen angeordnet. Dadurch stehen sie den Kristallen näher, in denen die Abstände in allen Richtungen periodisch sind.

Ein ganz unwahrscheinlicher glücklicher Zufall führte mich kurz nach der Entdeckung der Taktosole des Vanadinpentoxyds zur Auffindung eines Eisenhydroxyd-Taktosols, dessen Aufbau dem der smektischen Phasen analog ist. Hier handelt es sich aber nicht um stäbchenförmige Kolloidteilchen, sondern um scheibchenförmige, welche sich seitlich mit den Rändern eng zusammenlagern und damit ausgedehnte, aber noch leicht bewegliche Schichten bilden. Diese Schichten besitzen untereinander Gleichgewichtsabstände von Lichtwellenlängendimensionen, so daß sie die sehr reinen Interferenzfarben vielfach geschichteter Systeme fast spiegelnd reflektieren. Leider sind diese Taktosole, die zu den schönsten und interessantesten Objekten der Kolloidchemie gehören, äußerst empfindlich gegen Verunreinigungen und Lichteinfluß, so daß sie schwer zu reproduzieren sind (4). Trotz der weitgehenden Analogie zu den Mesophasen war ich der Überzeugung, eine völlig neue Art anisotroper Systeme gefunden zu haben. Wo. Ostwald (5) vertrat dagegen die Ansicht, daß ein prinzipieller Unterschied nicht vorliege, und daß auch die Mesophasen zu den kolloiden Systemen zuzurechnen seien.

Zum Teil stützen sich Ostwalds Argumente auf die „Schwarmtheorie" der Mesophasen, d. h. die von Bose entwickelte, später von Ornstein u. a. übernommene Auffassung, daß die Anisotropie der Mesophasen — tatsächlich wurden nur die nematischen Phasen betrachtet — nicht durchgehend, sondern auf „Schwärme" von kolloiden Dimensionen beschränkt sei. Diese Schwarmtheorie kann zwar als widerlegt angesehen werden (6), doch ist das makro- und mikroskopische Verhalten von Taktosolen und Mesophasen infolge der Analogie ihres Aufbaues so weitgehend, daß zur Klarlegung ihrer „ultramikroskopischen" Unterschiede ein eingehender Vergleich notwendig ist.

Die Mechanik der Mesophasen (und Taktosole) ist von der gewöhnlichen Mechanik flüssiger und fester Körper grundlegend verschieden. In anschaulicher Weise habe ich diese in früheren Arbeiten klargestellt (7). Im Falle des nematischen Typus können Scherungskräfte in einheitlich geordneten Gebieten zu laminarer Strömung führen, ohne daß dadurch die molekulare Ordnung gestört wird. Die Viskosität ist hier aber anisotrop, d. h. sie hängt von dem Winkel zwischen Symmetrieachse und Strömungsrichtung sowie Geschwindigkeitsgradienten ab. In den drei Grundfällen erfolgt die Verschiebung seitlich benachbarter Moleküle entweder parallel oder senkrecht zu ihrer Längsrichtung, oder der Geschwindigkeitsgradient fällt mit der Hauptachse zusammen. Die Messung der eigentlichen Viskositätskoeffizienten bietet außerordentliche Schwierigkeiten. Bereits die Herstellung einheitlich orientierter Schichten ist angesichts der niederen Werte der Elastizitätskonstanten und der orientierenden Wirkung der Grenzflächen sehr schwierig. Die Anordnung der begrenzenden Flächen muß eine einheitliche Orientierung erlauben, eine Vorbehandlung derselben kann unerläßlich sein. In einer Kapillare z. B. ist eine einheitliche Orientierung der optischen Achse senkrecht zur Längsrichtung praktisch unmöglich. Fernerhin bewirkt die Anisotropie der Viskosität leicht Deformationen, und an Orten höheren Geschwindigkeitsgefälles kann leicht ein Zerreißen der homogenen Orientierung unter Bildung in sich geschlossener Deformationen längs Unstetigkeitslinien eintreten. Somit ist noch wenig Eindeutiges über die Rheologie der Mesophasen oder der Taktosole bekannt.

Unterschiede der Richtung der Hauptachse innerhalb einer Mesophase stellen Verbiegungen dar, denen elastische Kräfte entgegenwirken. Für einige Mesophasen sind die elastischen Konstanten für die drei Grundarten der Deformation, für Divergenz, die Inflexion und die Torsion (Verdrillung) der Achsenrichtungen, bekannt. Sie sind außerordentlich klein und für die drei Fälle wenig verschieden (8). Eine Folge der geringen Elastizität ist, daß die Tropfen einer nematischen Phase innerhalb der amorphen keine merkliche Abweichung von der Kugelform zeigen. Dies bedeutet, daß die elastischen Kräfte klein sind gegenüber der Grenzflächenspannung. Für die Taktoide des Vanadinpentoxydsols, d. h. für die Tropfen des Taktosols innerhalb des isotropen Sols („Ataktosol"), ist die Spindelform charakteristisch, was besagt, daß das Verhältnis von Grenzflächenspannung zu Elastizität nicht sehr groß ist. Mit zunehmendem Alter werden die Taktoide immer spitzer, d. h. die elastischen Gegenkräfte nehmen im Verhältnis zur Grenzflächenspannung zu. Die fadenförmigen Unstetigkeitslinien, nach denen G. Friedel die nematischen Phasen benannt hat, entsprechen in sich geschlossenen Deformationen, z. B. einer radiärstrahligen Anordnung in den Ebenen quer zur Fadenrichtung. Je nach Stärke und Richtungssinn der Verbiegung (9) werden ihnen Zahlenwerte als Symbole zugeordnet (G. Friedel). Bei den nematischen Phasen werden nicht nur diejenigen mit den schwächsten Deformationen (+ 1) und (− 1), sondern auch (+ 2) — radiärstrahlige Anordnung — und (− 2) leicht beobachtet. Die stärkeren Deformationen sind wenig stabil und zerfallen leicht in Unstetigkeiten von schwächerer Verbiegung. Bei dem V_2O_5-Taktosol konnten bisher nur die Unstetigkeiten (+ 1) und (− 1) beobachtet werden, was auf relativ hohe Elastizität schließen läßt. Außerdem erscheinen die Unstetigkeiten (+ 1), die vor allem einer starken Divergenz entsprechen, stets scharf ausgeprägt, während die durch drei starke Inflexionen ausgezeichneten Unstetigkeiten (− 1) stets etwas verwaschen erscheinen. Aus dem Verlauf der Verbiegungen wird wahrscheinlich, daß in dem Taktosol der elastische Widerstand gegen Inflexion wesentlich größer ist als der gegen Divergenz.

Es ist bekannt, daß der Zusatz enantiomorpher Stoffe zu nematischen Phasen eine spontane Verdrillung bewirkt. Enantio-

morphe Stoffe wie Cholesterylester zeigen in nematischem Zustand eine so starke Verdrillung, daß die Drillungsperiode die Größenordnung der Lichtwellenlängen erreicht und lebhafte Interferenzfarben auftreten. Die Interferenzen dieser räumlich harmonischen oder Sinusstruktur sind dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen nur die zweite Ordnung auftritt und daß das reflektierte Licht enantiomorph ist, d. h. nur Rechts- bzw. Linkslicht wird reflektiert. Beide Charakteristica sind an den Schillerschichten des Eisenhydroxyds nicht vorhanden, so daß die von Wo. Ostwald betonte Ähnlichkeit rein äußerlich ist. Wir haben vielfach versucht, durch Zusatz optisch aktiver Stoffe auch in Taktosolen eine solche Verdrillung zu erzeugen, doch waren niemals auch nur Andeutungen davon zu beobachten.

Zeigten die zuvor angeführten Erscheinungen nur einen quantitativen Unterschied zwischen Mesophase und Taktosol, so besitzt der letzte Befund mehr qualitativen Charakter. Tatsächlich ist in einer Mesophase durch den unmittelbaren Kontakt zwischen den Molekülen eine Übertragung der Enantiomorphie durch die gesamte Masse hindurch wohl verständlich, eine Übertragung von einem Kolloidteilchen zu einem benachbarten durch die dazwischen befindliche Wasserschicht von nicht unerheblicher Dichte ist dagegen kaum zu erwarten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Orientierung durch anisotrope Oberflächen. Nematische Phasen werden durch Kristalloberflächen sehr häufig orientiert, so z. B. durch Glimmeroberflächen. Auch Glasoberflächen können, wie ich 1926 fand, durch Reiben anisotrop gemacht werden, so daß eine Orientierung der nematischen Phasen mit ihrer Symmetrieachse parallel zur Reibrichtung erfolgt. Besonders elegant ist die Reibanisotropie mittels Farbstoffen wie Methylenblau nachzuweisen, aus deren konzentrierter Lösung sich bei raschem Verdampfen des Lösungsmittels wenigstens vorübergehend eine (meist negativ dichroitische) nematische Phase abschneidet. Derart erzeugte dichroitische Schichten hat J. F. Dreyer zur Herstellung von Polarisatoren verwendet (10) (Polacoat-Verfahren). Chatelain (11) hat versucht, die Reibanisotropie auf eine Orientierung von organischen Verunreinigungen zurückzuführen, was jedoch zweifellos nicht zutrifft, da die Anisotropie auch beim Spalten von Glas auftritt. Es handelt sich offenbar um eine Ausrichtung der Moleküle (Silikatketten) an der Oberfläche, die auch an anderen Materialien auftritt, und die ähnlich wie die Beilby-Schichten für die Reibung an festen Oberflächen von Bedeutung sein dürfte. Für Taktosole ist eine Orientierung durch anisotrope Oberflächen von vornherein wenig wahrscheinlich. Tatsächlich konnte weder auf Glimmerspaltflächen noch auf geriebenem Glase eine eindeutige Orientierung beobachtet werden. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß anisotrope Kolloidteilchen bei unmittelbarem Kontakt mit einer anisotropen Oberfläche orientiert werden und dann ihrerseits noch eine Orientierung der benachbarten Partikeln verursachen.

Bezüglich des smektischen Typus ist zu erwähnen, daß laminare Strömung nur senkrecht zur Symmetrieachse möglich ist, wobei die äquidistanten Schichten an einander abgleiten. Jede andere Bewegung muß zu einer Strukturstörung führen. Von den Deformationen ist nur die Divergenz ohne Änderung der Schichtabstände möglich, so daß Inflexion und Torsion nicht auftreten, und die Inhomogenitäten durch eine höchst interessante Divergenz-Geometrie beherrscht werden, die vor allem durch G. Friedel aufgeklärt wurde. Bei den Taktosolen des Eisenhydroxyds wurden keine solchen Deformationen beobachtet.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Verhalten der Taktosole dem der Mesophasen phänomenologisch weitgehend gleicht. Die submikroskopische Konstitution ist jedoch verschieden, und damit besteht ein wesentlicher Unterschied in den zugrundeliegenden Kräftegleichgewichten. In den Mesophasen erfolgt die Parallelordnung der einander unmittelbar berührenden langgestreckten Moleküle auf Grund eines Gleichgewichtes zwischen den van der Waalsschen Anziehungskräften und der Abstoßung, die das gegenseitige Eindringen verhindert. Die van der Waalsschen Kräfte können von der Art der nicht polaren Dispersionskräfte gemäß der Londonschen Theorie sein oder Dipolkräfte. Insbesondere die seitliche Bindung zu den Schichten des smektischen Zustandes dürfte auf Dipolkräfte zurückzuführen sein. Die Abstoßungskräfte entsprechen der Bornschen Abstoßung der äußeren Elektronenwolken. Bei kolloiden Lösungen sind die molekularen Anziehungskräfte vor allem bei der Koagulation maßgebend. Während bei der

raschen Koagulation diese allein in Erscheinung treten, macht sich bei der langsamen Koagulation daneben die Abstoßung durch die elektrischen Doppelschichten gemäß der Gouy-Chapman-Sternschen Theorie geltend. Bei größerem Abstand überwiegt die elektrische Abstoßung; erst nach Durchbrechen eines kritischen Abstandes überwiegt die molekulare Anziehung. Bei den Taktosolen handelt es sich aber um stabile Gleichgewichte, die zu bestimmten Abständen zwischen den Partikeln führen, d. h. um Abstoßung bei kleinerem, Anziehung bei größerem Abstande. Die durch Elektrolyt beeinflußbare Abstoßung ist offenbar von der gleichen elektrischen Natur. Als Anziehungskräfte kommen aber wiederum nur van der Waalssche Kräfte in Frage. Daraus ist zu schließen, daß bei geeigneten Bedingungen die potentielle Energie in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstande bei sehr kleinen Abständen zunächst abnimmt, ein Minimum erreicht (Koagulation), zu einem Maximum ansteigt (Grenzabstand bei langsamer Koagulation) und zu einem zweiten Minimum führt, um schließlich asymptotisch abzuklingen. Die Theorie der Kräfte zwischen Kolloidteilchen ist in neuerer Zeit von Hamaker und Vervey weitgehend entwickelt worden. Die Berechnung der Kräfte zwischen zwei Lamellen führt tatsächlich zu einem Verlauf, wie er soeben beschrieben wurde (12). Die Kurve der potentiellen Energie weist unter geeigneten Bedingungen zwei Minima auf. Die seitliche Verankerung der scheibchenförmigen Teilchen im FeOOH-Taktosol entspricht offenbar einer Verminderung des Abstandes des zweiten Minimums an den Rändern der scheibchenförmigen Partikel. Diese kann durch die geometrischen Bedingungen oder spezifischen Oberflächenwirkungen bedingt sein. Bei den mit Jakobsohn entdeckten Schillerschichten der Wolframsäure ist die seitliche Verankerung nicht deutlich zu beobachten, so daß diese nicht zu den eigentlichen Taktosolen zu zählen sind. Ihre Schichtungsperiode wird weitgehend durch das Gleichgewicht zwischen elektrischer Abstoßung und Schwerkraft bestimmt (13).

Den wesentlichen Unterschied zwischen Mesophasen und Taktosolen haben wir also darin zu erblicken, daß die Bildung der ersteren auf Grund des ersten Minimums, die der letzteren auf Grund des zweiten Minimums erfolgt. Die beiden Arten anisotroper Medien sind ihrem Wesen nach grundlegend verschieden.

Zusammenfassung

Die beiden Anordnungsweisen der Moleküle in Mesophasen finden sich bei kolloiden Lösungen wieder: den nematischen Phasen entsprechen Taktosole mit parallel geordneten Stäbchen (V_2O_5), den smektischen Phasen Taktosole mit Scheibchen von kleinem seitlichen Abstand und größerem Abstand der Flächen (FeOOH). Der durch die Strukturanalogie bedingten Ähnlichkeit stehen charakteristische Unterschiede gegenüber, welche durch den unmittelbaren Kontakt der geordneten Moleküle in den Mesophasen und die trennenden Wasserschichten in den Taktosolen bedingt sind. Die in beiden Fällen wirksamen molekularen Anziehungskräfte stehen bei den Mesophasen mit der Bornschen Abstoßung im Gleichgewicht (erstes oder inneres Energieminimum), bei den Taktosolen mit der Abstoßung der elektrischen Doppelschichten (zweites, äußeres Minimum).

Literatur

1) Zocher, H., Z. phys. Chem. **98**, 293 (1921).
2) Boeder, P., Z. Physik **75**, 258 (1932); vgl. J. T. Edsall, Advances in Colloid Science I (New York) 269f.
3) Zocher, H., Z. anorg. Chem. **147**, 91 (1925); K. Jakobsohn, Kolloid-Beh. **28**, 167 (1929).
4) Zocher, H. und W. Heller, Z. anorg. Chem. **186**, 57 (1930).
5) Ostwald, Wo., Z. Kristallographie **79**, 222 (1931).
6) vgl. H. Zocher, Ann. Physik (5) **31**, 340 (1938).
7) Zocher, H. Phys. Z. **28**, 790 (1927); und G. Ungar, Z. Physik **110**, 529 (1938).
8) vgl. H. Zocher, Trans. Faraday Soc. **29**, 945 (1933).
9) s. H. Zocher und V. Birstein, Z. physik. Chem. A **142**, 88 (1929).
10) vgl. John F. Dreyer, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 808 (1948); C. D. West, Glass Ind. **30**, 272 (1949).
11) Chatelain, P., Bull. Soc. franç. Mineral **60**, 300 (1937); **66**, 105 (1943).
12) Vervey, E. I. und I. Th. Overbek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948) 106ff.
13) Bergmann, P., P. Loew-Beer und H. Zocher, Z. phys. Chem. A **181**, 301 (1938).

Aus dem Department of Science, University of Ottawa, Ottawa/Canada

Das Fließgleichgewicht des Organismus*)

Von Ludwig von Bertalanffy

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

Als physikalisches System betrachtet, entspricht der lebende Organismus nicht den Systemen und Gleichgewichten, die in der konventionellen physikalischen Chemie und Thermodynamik behandelt werden. Die üblichen Formulierungen der Kinetik betreffen Reaktionen und Gleichgewichte, die in geschlossenen Systemen stattfinden, das heißt in Systemen, die keine Materie mit ihrer Umgebung austauschen. Hingegen zeigt die elementare Tatsache des Stoffwechsels, daß lebende Systeme offene Systeme sind, die sich in einem ununterbrochenen Fluß und Austausch ihrer Komponenten erhalten. Am eindrucksvollsten wird dies durch die moderne Isotopenmethode gezeigt: durch Einführung von Molekülen, die mit Isotopen markiert sind, kann deren Weg im Organismus verfolgt und die Umsatzgeschwindigkeit der ihn zusammensetzenden Substanzen bestimmt werden. Auf diese Weise zeigt sich, daß die Baubestandteile des Körpers, Proteine, Kohlehydrate, Fette und Lipoide und sogar anscheinend inerte Stoffe, wie die Mineralsubstanzen des Dentins und Knochens, ständig abgebaut und regeneriert werden. Nach Versuchen mit isotopem Stickstoff unterliegen zum Beispiel die Proteine im Organismus einer Ratte in etwa 17 Tagen, im menschlichen Körper in etwa 80 Tagen einem vollständigen Ab- und Wiederaufbau.

Haben wir eine Masse von Proteinen und proteolytische Fermente gegeben, wie sie in jeder Zelle vorhanden sind, so ist der Zustand des chemischen Gleichgewichts ein solcher des praktisch vollständigen Abbaues der Proteine in die sie zusammensetzenden Aminosäuren, wie ein solcher tatsächlich im Reagenzglas und in der sich zersetzenden Leiche stattfindet. Solange indes der Organismus sich am Leben befindet, erhält er sich annähernd konstant in einem Zustand, der von dem des Gleichgewichts weit entfernt ist und durch fortwährenden Import und Export von Material aufrecht erhalten wird.

*) Vortrag auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954, verlesen von Prof. W. H. Westphal, Berlin.

Allgemein gesprochen, muß ein geschlossenes System schließlich einen zeitunabhängigen Zustand des Gleichgewichts erreichen, das heißt einen Zustand, worin alle makroskopischen Zustandsgrößen konstant geworden und alle makroskopischen Prozesse beendet sind. Ein offenes System kann einen zeitunabhängigen Zustand annehmen, worin gleichfalls die makroskopischen Zustandsgrößen konstant bleiben, jedoch makroskopische Prozesse der Ein- und Ausfuhr kontinuierlich fortlaufen. Ein derartiger Zustand wird mit einem von mir eingeführten Ausdruck als Fließgleichgewicht oder in englischer Sprache als steady state bezeichnet. Offenbar ist die Zustandsform lebender Systeme nicht eine solche des Gleichgewichts, sondern dieser befindet sich in einem Fließgleichgewicht oder steady state oder strebt in seinen Wandlungen einem solchen zu. Es erhebt sich daher die Frage, welche Prinzipien für offene Systeme und Fließgleichgewichte im Gegensatz zu geschlossenen Systemen und den in diesen auftretenden echten Gleichgewichten gelten.

Ähnliche Erwägungen gelten für die Thermodynamik. Die klassische Theorie behandelt fast ausschließlich Gleichgewichtszustände, Vorgänge in geschlossenen Systemen und reversible Prozesse. Angemessener sollte daher die klassische Lehre als „Thermostatik" bezeichnet werden. Sie gibt keinen Aufschluß über irreversible Vorgänge, offene Systeme und Fließgleichgewichte in solchen. Insbesondere ist der zweite Hauptsatz definitionsmäßig nur für geschlossene Systeme formuliert. In anscheinendem Gegensatz zu der von ihm geforderten Zunahme von Entropie und Zerstörung von Ordnung erhält der lebende Organismus seinen Ordnungszustand und seine Organisation aufrecht, obwohl irreversible Prozesse ununterbrochen stattfinden. In der embryonalen Entwicklung und in der Evolution mag sogar ein Übergang zu höherer Ordnung und Organisation stattfinden.

Auf diese Weise sind die üblichen Formulierungen der physikalischen Chemie und

Physik im Prinzip nicht anwendbar auf die Zustandsform lebender Systeme, und dies ist genau der Grund, warum der lebende Organismus, vom Standpunkt der konventionellen Physik aus betrachtet, in vieler Hinsicht als ein paradoxes Gebilde erscheint. Zu einer wahren Biophysik, einer Physik des lebenden Organismus, benötigen wir eine Erweiterung und Verallgemeinerung der physikalischen Theorie auf offene Systeme und die in ihnen auftretenden Fließgleichgewichte.

Freilich wurde der lebende Organismus seit langem als ein System in „dynamischem Gleichgewicht" bezeichnet. Erst in den letzten Jahren wurde aber eine Verallgemeinerung der physikalischen Theorie mit dem Ziele durchgeführt, offene Systeme und Fließgleichgewichte einzubeziehen. Ich selbst habe die Notwendigkeit einer Erweiterung der physikalischen Chemie auf offene Systeme seit mehr als 20 Jahren betont, und einige Grundprinzipien der Kinetik solcher Systeme wurden zuerst von Burton und mir selber angegeben. Verwandte Probleme treten in der industriellen Chemie auf. Neben Reaktionen in geschlossenen Systemen verwendet die chemische Industrie in zunehmendem Ausmaß kontinuierliche Reaktionssysteme, worin die Erzeugung des Produktes in einem ständigen Strom, Zu- und Abfuhr von Reaktionsmaterialien, stattfindet. Dies führt zu Problemen und mathematischen Formulierungen, die denen in der Biophysik ähnlich sind. In der Thermodynamik ist die jüngste Entwicklungsphase gekennzeichnet durch die Verallgemeinerung der Theorie auf irreversible Prozesse und offene Systeme, worin die belgische Schule, De Donder, Onsager, Prigogine und andere, aber auch deutsche Forscher wie Meixner Pionierarbeit geleistet haben.

Eine Übersicht der Biophysik des Fließgleichgewichts in ihren physikalischen, physiologischen und biologischen Aspekten wurde neuerdings in einer kurzen Monographie dieses Titels gegeben, übersetzt von Herrn Prof. Westphal, der auch in so liebenswürdiger Weise die Verlesung dieses Vortrags übernommen hat, wofür ihm, wie für alle seine Bemühungen, herzlicher Dank gesagt sei. Naturgemäß ist es in einem kurzen Vortrag nicht möglich, eine systematische Darstellung der Theorie zu geben; vielmehr sollen nur einige charakteristische Eigentümlichkeiten offener Systeme kurz erwähnt werden.

Tatsächlich zeigt sich, daß grundlegende Kennzeichen organischer Systeme, welche anscheinend den Gesetzen der Physik widersprechen und daher oft als vitalistische Besonderheiten des Lebens betrachtet wurden, eine Folge des Umstandes sind, daß die Lebewesen offene Systeme darstellen. So kann beispielsweise leicht nachgewiesen werden, daß die grundlegenden Kennzeichen der Selbstregulation des Stoffwechsels allgemeine Kennzeichen offener Systeme sind. Erhaltung einer konstanten Zusammensetzung in kontinuierlichem Wechsel der Bestandteile, Unabhängigkeit der Zusammensetzung von Änderungen in der Umgebung, Wiederherstellung eines Fließgleichgewichtes nach einem Reize und Anpassung an dauernde äußere Veränderungen sind bereits in den einfachsten Systemen dieser Art gegeben.

Ein anderes interessantes Kennzeichen offener Systeme ist deren Äquifinalität. In den meisten physikalischen Systemen, das heißt in geschlossenen Systemen, ist der schließlich erreichte Endzustand bestimmt durch die Anfangsbedingungen. So hängen zum Beispiel in einem geschlossenen chemischen System die Gleichgewichtskonzentrationen naturgemäß von den Anfangskonzentrationen ab. In offenen Systemen hingegen ist der Endzustand nur durch die Parameter der Reaktionen und Transportvorgänge bestimmt. Aus diesem Grunde kann der gleiche Zustand des Fließgleichgewichts von verschiedenen Anfangsbedingungen und auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Dieses Verhalten wird als Äquifinalität bezeichnet und es ist ein weit verbreitetes Merkmal lebender Systeme. So kann zum Beispiel im Wachstum die gleiche, für die Art charakteristische Endgröße von verschiedenen Anfangsgrößen oder nach einer zeitweisen Unterdrückung des Wachstums erreicht werden. Ähnlich kann das gleiche Endresultat, nämlich ein normaler Organismus, entstehen aus einem vollständigen normalen Keim, aus jeder Hälfte eines geteilten Keimes oder aus zwei verschmolzenen Keimen. Bekanntlich wurde diese Tatsache der embryonalen Regulation von Driesch als das wichtigste Argument des Vitalismus angeführt: er behauptete, daß die Entstehung normaler Organismen aus geteilten, verschmolzenen oder sonstwie experimentell gestörten Keimen einer Erklärung mit naturwissenschaftlichen Begriffen unzugänglich und nur durch den Eingriff einer seelenartigen

Entelechie erklärbar sei. Die Analyse offener Systeme zeigt jedoch, daß, während sich geschlossene Systeme nicht äquifinal verhalten können, offene Systeme Äquifinalität zeigen müssen, falls und wenn sie einem Zustand des Fließgleichgewichts zustreben.

Ein anderer scheinbarer Gegensatz zwischen unbelebter und belebter Natur wurde gelegentlich mit den Worten ausgedrückt, daß ein scharfer Kontrast bestehe zwischen Lord Kelvins Entwertung der Energie und Darwins Aufstieg der Lebenswelt, zwischen dem Gesetz der Dissipation in der Physik und dem Gesetz der Evolution in der Biologie. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist die natürliche Tendenz des physikalischen Geschehens auf eine zunehmende Entwertung der Energie und Zerstörung von Ordnung gerichtet, mit der Perspektive des schließlichen Wärmetodes des Universums als Ende des Weltprozesses. Im Gegensatz finden wir in der lebenden Natur eine Zunahme von Ordnung und Organisation, wie sie sich in der Entwicklung des Keimes ausspricht, wenn dieser aus einer einfachen Zelle in das fertige Lebewesen mit seinen Trillionen von Zellen übergeht, und ebenso in der stammesgeschichtlichen Entwicklung, die in geologischen Zeiträumen von einfachen und niederen zu immer höher organisierten Lebensformen hinleitet. Der scheinbare Gegensatz zwischen Entropie und Evolution verschwindet jedoch in der Theorie offener Systeme. In allen irreversiblen Prozessen muß die Entropie zunehmen. Daher ist die Entropieänderung in geschlossenen Systemen stets positiv, vorhandene Ordnung wird fortschreitend zerstört. In offenen Systemen aber, und im besonderen im lebenden Organismus, erfolgt nicht nur Erzeugung von Entropie durch irreversible Prozesse, sondern der Organismus nährt sich, nach einem Wort Schrödingers, von negativer Entropie. Er importiert komplizierte organische Moleküle mit hoher freier Energie, baut sie ab und gibt einfachere Endprodukte an die Umgebung zurück. Der zweite Hauptsatz wird nicht verletzt, insofern er für das offene System einschließlich seiner Umgebung in Geltung bleibt. Das lebende System selber aber kann, indem es sich in einem Fließgleichgewicht erhält, die Zunahme der Entropie vermeiden, die in einem geschlossenen System unabwendbar ist.

Es mag hier angeführt werden, daß Prigogine versuchte, den Zustand des Fließgleichgewichts thermodynamisch durch minimale Entropieerzeugung zu definieren. Dies trifft jedoch nur zu, insofern die sogenannten phänomenologischen Beziehungen zwischen thermodynamischen Flüssen und Kräften linear sind, was in chemischen Reaktionen nicht der Fall ist. Daher ist das Fließgleichgewicht offener Reaktionssysteme nicht durch minimale Entropieerzeugung bestimmt, ausgenommen annäherungsweise, sofern das System nahe dem Gleichgewichtszustand ist. Wir besitzen gegenwärtig keine thermodynamische Definition des Fließgleichgewichts, welch letzteres nur kinetisch definiert werden kann — eines der vielen interessanten Probleme dieses Gebietes für künftige Forschung. Jedenfalls aber kann die Entropie in offenen Systemen infolge des Imports von freier Energie oder negativer Entropie abnehmen, und daher können sich solche Systeme spontan in der Richtung zunehmender Heterogenität und Mannigfaltigkeit entwickeln.

Wir sehen daher, daß viele angebliche Verletzungen physikalischer Gesetze in der lebenden Natur tatsächlich nicht existieren, oder vielmehr, daß dieselben verschwinden mit der Verallgemeinerung der physikalischen Theorie.

An Hand einiger Beispiele sei weiterhin angedeutet, wie die Theorie offener Systeme auf konkrete biologische Fragestellungen angewendet werden kann. In der Tat hat sie zu Voraussagungen geführt, die später im Experiment bestätigt wurden, was ja den besten Prüfstein jeder wissenschaftlichen Theorie darstellt.

Das organische Wachstum ist zweifellos eines der Grundprobleme der Biologie. Bisher hat sich die Physiologie jedoch meist damit begnügt, von einem etwas mysteriösen Wachstumstrieb zu sprechen, ohne recht erklären zu können, warum eigentlich ein Organismus wächst, und warum sein Wachstum schließlich eine Grenze findet. Eine von mir entwickelte Theorie des tierischen Wachstums ist auf der Vorstellung begründet, daß Wachstum als das Ergebnis eines Gegeneinanderspiels von Prozessen aufbauender und abbauender Art betrachtet werden könne, was naturgemäß eine Anwendung der Auffassung des Organismus als eines offenen Systems darstellt. Auf diese Weise lassen sich relativ einfache Wachstumsgleichungen entwickeln, welche den Zusammenhang zwischen Stoffwechsel und Wachstum herstellen. Es

igt sich, daß exakt formulierbare Beehungen bestehen zwischen sogenannten offwechseltypen, das heißt der Form der ohängigkeit des Stoffwechsels von der örpergröße, und Wachstumstypen, das ißt dem Wachstumsverlauf, wie er für die treffenden Organismen charakteristisch . So weit die bisherige Erfahrung geht, d diese Beziehungen bindend und sie lauben die mathematische Formulierung, erechnung und selbst Voraussage des achstums vieler tierischer Organismen. Es seien einige Folgerungen wiedergegeben, die schon 1938 aus einer mathematischen Analyse des Wachstums auf rund der erwähnten Theorie abgeleitet urden. In dieser Weise wurde erschlossen, aß erstens der Eiweißstoffwechsel besonrs im Säugetier viel schneller erfolge als e klassische Physiologie annahm, zweitens, aß eine Synthese und Resynthese von minosäuren und Proteinen aus Ammoniak d stickstoffreien Ketten stattfinde, rittens, daß, im Falle eiweißarmer Ernähng, Stickstoff aus abgebauten Organbauteinen zurückgehalten und für die Regeeration von Eiweiß verwendet werde. Das tztere erklärt die sogenannte eiweißspande Wirkung der Kohlehydrate, nämlich e Tatsache, daß ein Organismus bei kohlehydratreicher Kost weniger Eiweiß benötigt s seiner Stickstoffausscheidung im Hunger ntspricht. Diese Schlußfolgerungen wurden estätigt durch die späteren Untersuchunen mit Isotopen, besonders mit isotopem tickstoff ^{15}N. Tatsächlich zeigten die sotopenversuche die relativ hohe Umtzungsrate der Proteine im Tierkörper, die egeneration von Proteinen aus einem tickstoffreservoir, worin Produkte des iweißabbaues gesammelt werden, sowie ie Verwendung von Nahrungsstickstoff für roteinsynthese, besonders im Falle stickoffarmer Diät. Ich möchte ein Resumé er Isotopenversuche mit jenen Schlußlgerungen vergleichen, die aus der mathematischen Analyse des Wachstums abgeitet wurden. Rittenberg, einer der führenden Isotopenforscher, hat die Ergebisse dieser Methode folgendermaßen zuammengefaßt:

„Die Entdeckung und Beschreibung des dynamischen Zustandes der lebenden Zelle ist der wichtigste Beitrag, den die Isotopentechnik auf dem Gebiete der Biologie und Medizin erbracht hat.... Die erwachsene Zelle erhält sich in einem Fließgleichgewicht nicht infolge der Abwesenheit abbauender Reaktionen, sondern weil die synthetischen und abbauenden Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Das Ergebnis scheint eine Abwesenheit von Reaktionen im normalen Zustand zu sein; die Annäherung an das Gleichgewicht ist ein Zeichen des Todes".

Einige Jahre früher faßte ich die Konsequenzen aus der mathematischen Analyse des Wachstums folgendermaßen zusammen:

„Jede organische Form ist der Ausdruck eines Geschehensstromes, sie beharrt in einem ständigen Wechsel ihrer Bestandteile. Jedes organische Gebilde scheint daher, von einem bestimmten Gesichtspunkt betrachtet, als beständig, als beharrend; gehen wir aber einen Schritt tiefer, so finden wir, daß diese Beharrung einen ständigen Wechsel der nächst untergeordneten Systeme bedeutet: der chemischen Komponenten in der Zelle, der Zellen im vielzelligen Gesamtorganismus, der Individuen in den überindividuellen Lebenseinheiten. In diesem Sinne wurde gesagt, ein beliebiges organisches System sei im wesentlichen nichts anderes als eine hierarchische Ordnung in dynamischem Gleichgewicht stehender Abläufe."

Dies mag zu Problemen auf einem anderen Niveau überleiten, wo diese theoretische Vorstellung gleichfalls später ihre experimentelle Bestätigung fand. Im Jahre 1944 habe ich eine Modellvorstellung für die Selbstvermehrung der sogenannten biologischen Elementareinheiten, der Viren, Gene und Chromosomen angegeben. Es wurde angenommen, daß die Chromosomen nicht stabile und ruhende Strukturen darstellen, sondern vielmehr Systeme, die sich in Prozessen des Ab- und Aufbaues stationär erhalten. Aus diesem Modell der Chromosomen als im Stoffwechsel stehender Einheiten wurde eine theoretische Vorstellung für ihre konvariante Reduplikation, das heißt ihre Verdoppelung und schließliche Teilung abgeleitet. Die Auffassung, daß die Chromosomen Sitz eines Stoffwechsels sind, war damals recht neuartig, weil die Genetik naturgemäß das Schwergewicht auf beharrende und konstante Chromosomenstrukturen legt. Experimentelle Ergebnisse haben sie jedoch bestätigt. Neuere Versuche von Leblond und seinen Mitarbeitern mit Radiophosphor zeigten, daß im ruhenden Kern kein Austausch der für die Chromosomen charakteristischen Desoxy-

ribonukleinsäuren stattfindet. Ein vollständiger Ersatz der letzteren erfolgt jedoch in den Vorstufen der Kernteilung mit dem Ergebnis, daß nur neu gebildete Nukleinsäuren an die Tochterkerne weitergegeben werden. Dies wurde dadurch nachgewiesen, daß in Geweben mit niederer, mittlerer oder hoher mitotischer Aktivität, nämlich der Leber, Lunge und Darmschleimhaut, ungefähr der doppelte Betrag von Desoxyribonukleinsäure-Phosphor im prämitotischen Stadium gebildet wird, als der Masse der durch Teilung neuentstehenden Kerne entspricht. Dies zeigt, daß tatsächlich bei der Kernteilung ein vollständiger Abbau und Wiederaufbau von Nukleinsäure stattfindet.

Ein anderes interessantes Problem ist die Erhaltungsarbeit der Zelle und des Organismus. Es kann leicht gezeigt werden, daß die Eiweißsynthese im Organismus nicht einfach auf reversiblen Reaktionen beruhen kann, weil, wie schon erwähnt, das Gleichgewicht bei der Reaktion: Aminosäuren $\rightleftharpoons$ Proteine $+ H_2O$ fast vollständig auf der linken Seite liegt. Die Eiweißsynthese setzt daher gekoppelte Reaktionen voraus und benötigt Energie, die vermutlich auf dem Wege der Phosphorylierung durch die sogenannten high-energy phosphate bonds bereitgestellt wird. Die Arbeit, welche für die kontinuierliche Eiweißregeneration zur Erhaltung des Fließgleichgewichtes im Organismus notwendig ist, läßt sich mit einer Formel abschätzen, die im Anschluß an Überlegungen von Werner Kuhn und mir selbst von Schulz angegeben wurde. Bei Einsetzung der Umsatzraten, die sich auf Grund der Versuche mit isotopem Stickstoff ergeben, findet sich ein möglicherweise überraschendes Resultat. Nur etwa ein oder zwei Prozent des Grundstoffwechsels des Menschen oder der Ratte scheinen erforderlich, um das Körpereiweiß trotz relativ raschem Ab- und Wiederaufbau konstant zu erhalten. Diese Schätzung stimmt gut überein mit solchen, die von Borsook und Lang auf etwas anderen Wegen erreicht wurden. Eine sich daraus ergebende Schlußfolgerung ist, daß keine wesentlichen Differenzen der Zellatmung beim Vergleich von Organen erwartet werden können, die sich durch hohe oder niedere mitotische Aktivität unterscheiden. Im Hinblick auf das wichtige Problem des malignen Wachstums scheint sich die Folgerung zu ergeben, daß, wie auch Rondoni betonte, der Angriffspunkt zu diesem Problem eher in der Richtung der Proteinsynthese als der des Energiewechsels zu suchen ist.

Die wenigen Beispiele, die hier angeführt werden konnten, sollen zeigen, wie die Lehre von den offenen Systemen einerseits zu neuen Vorstellungen hinsichtlich grundlegender Kennzeichen lebender Systeme führt und andererseits eine quantitative Behandlung biologischer Probleme erlaubt. Die Theorie der offenen Systeme eröffnet neue Fragestellungen in der Physik und physikalischen Chemie und leitet zu Folgerungen, die teilweise revolutionär im Vergleich zur konventionellen Theorie sind. Sie macht viele Besonderheiten lebender Systeme verständlich, die das wissenschaftliche Denken lange Zeit in Verlegenheit setzten und vitalistischen Auffassungen zur Grundlage dienten, weil diese Charakteristika anscheinend der physikalischen Gesetzlichkeit widersprechen und daher durch sie nicht erfaßbar schienen. Schließlich vermag die Theorie quantitative Gesetzmäßigkeiten wichtiger Lebenserscheinungen zu formulieren und hat zu später im Experiment bestätigten Voraussagungen geführt.

Zusammenfassung

Im letzten Jahrzehnt hat eine bedeutungsvolle Erweiterung der Kinetik und Thermodynamik stattgefunden. Während sich die konventionelle Physik und physikalische Chemie definitionsmäßig auf geschlossene Systeme beschränkt, erfolgte nun eine Verallgemeinerung auf offene Systeme, d. h. solche, die im Stoffaustausch mit ihrer Umgebung stehen. In der Kinetik haben die Anforderungen einerseits der Biophysik andererseits der industriellen Chemie zu einer derartigen Erweiterung geführt. Die moderne Thermodynamik gelangt zu einer Verallgemeinerung, in welcher nicht nur Gleichgewichtszustände, reversible Prozesse und geschlossene Systeme, sondern auch Zustände des Ungleichgewichts, irreversible Prozesse und offene Systeme behandelt werden.

Diese Entwicklungen sind von besonderer Bedeutung für die Biophysik. Alle lebenden Systeme sind wesentlich offene Systeme, die sich in ständigem Fluß ihrer Komponenten unter Ablauf irreversibler Prozesse und insofern der entwickelte Organismus betrachtet wird in einem Zustand des Fließgleichgewichts (steady state) erhalten. Diese Betrachtung gibt neue Gesichtspunkte sowohl für die prinzipielle Auffassung des Organismus, wie sie andererseits zur Aufstellung quantitativer Gesetzmäßigkeiten für wichtige Lebenserscheinungen führt.

Dies wird an einer Reihe von Problemen gezeigt, wie denen des „dynamischen Zustands" der chemischen Komponenten und der Gewebe des Organismus, Fragen der Proteinsynthese, der Selbststeuerung und Organisation des Stoffwechsels, der Physiologie des Wachstums, der Auswertung von Isotopenversuchen, dem Problem von Entropie und Evolution usf.*).

*) Vgl. L. von Bertalanffy, Biophysik des Fließgleichgewichts. Übersetzt von W. H. Westphal (Braunschweig 1953).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Umstätter (Berlin)

Umstätter (Berlin-Dahlem): Der Ausdruck Fließgleichgewicht ist besser als steady state, weil die Analogie zu den Fließerscheinungen ausdrückt; die Gleichungen sind sehr ähnlich denen, die in der Rheologie verwendet werden.

In der Maxwell-Gleichung ist ein Differentialquotient nach der Zeit gegeben, gleich einem Produkt aus einer Stoffkonstante, von dem eine Größe abgezogen wird, in der eine Zeitkonstante vorkommt. Für den Fall, daß wir lineare Strömungsprofile haben, ist der Exponent des Geschwindigkeitsgefälles 1.

Wenn wir aber ein Stromprofil einführen, das abweicht von dem normalen Stromprofil, kommen Potentialglieder herein, und es ergeben sich Gleichungstypen folgender Art:

$$\frac{dF}{dt} = \varepsilon\tau\left(\frac{ds}{dt}\right)^n - \frac{F}{\tau}.$$

Es ist dann auch nicht verwunderlich, wenn die Meßgeräte Kurven zeigen, die von ähnlichem Typus sind wie Wachstumskurven. Sogar ein Kurventyp mit Schwingungen ist von Pryce-Jones mit seinem Thixotrometer vor 25 Jahren gemessen worden.

Man sieht offenbar, wie Nachbargebiete, die anscheinend nichts miteinander zu tun haben, einander Anregung geben können.

Aus der Deutschen Erdöl AG., Wietze, Kr. Celle

Ein Absolut-Rheometer vom Couette-Typ*)

Von K.-H. Grodde

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

Die Aufgabe der Rheometrie besteht in der Ermittlung des funktionellen Zusammenhanges zwischen Geschwindigkeitsgefälle D und Schubspannung τ, der stoffspezifisch ist bzw. eine Eigenschaft des augenblicklichen kolloiden Zustandes. Über alle an ein Absolut-Viskosimeter zu stellenden Forderungen hinaus, das nur zur Messung der Proportionalitätskonstante von D und τ bei newtonschen Flüssigkeiten dient, muß das Rheometer eine von vornherein unbekannte $D - \tau$-Beziehung punktweise zu messen gestatten; Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung müssen also im ganzen Strömungsbereich konstant sein. Diese Forderung läßt sich in nahezu idealer Weise beim Couette-Apparat verwirklichen, wenn die Breite des Ringraumes zwischen den Zylindern im Verhältnis zu den Zylinderradien möglichst klein ist.

Wie groß die optimalen Abmessungen beim Couette-Apparat gewählt werden müssen, um noch erträgliche Abweichungen vom theoretischen Verlauf der Fließkurve zu erhalten, im praktisch interessierenden Bereich des Geschwindigkeitsgefälles messen zu können und fertigungsmäßig noch realisierbar zu sein, kann am deutlichsten durch die Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten eines Binghamschen Mediums gezeigt werden, dessen Fließeigenschaften durch 2 Konstanten, die Fließgrenze ϑ und die differentielle Viskosität η' gemäß: $D = \frac{\tau - \vartheta}{\eta'}$ beschrieben werden können.

Die Gesetzmäßigkeiten der Strömung Binghamscher Medien zwischen rotierenden Zylindern sind schon 1927 von Reiner und Riwlin (Kolloid-Z. **43**, 1, 1927) dargestellt worden. Man läßt den äußeren Zylinder mit der Winkelgeschwindigkeit $\Omega = 2\pi n/60$ (n = Zahl der Umdrehungen je Minute) rotieren und mißt das auf den inneren Zylinder wirkende Drehmoment M, woraus sich die am inneren Zylinder herrschende Schubspannung τ_r gemäß $\tau_r = \frac{M}{2\pi r^2 l}$ eindeutig berechnen läßt. (r = Radius, l = Länge des inneren Zylinders.) Es gilt nun zu untersuchen, in welcher Weise Ω und τ_r mit den Stoffkonstanten ϑ und η' verknüpft sind. Es ist üblich, das am inneren Zylinder herrschende Geschwindigkeitsgefälle nach der für newtonsche Flüssigkeiten gültigen Beziehung $D_r = \frac{2\Omega R^2}{R^2 - r^2}$ zu berechnen (R = Radius des äußeren Zylinders) und die Kurve D_r/τ_r als Fließkurve rheonomer Systeme anzusehen. Daß und inwieweit dies falsch ist, zeigt die genaue Rechnung für den Binghamschen Ansatz. Das Geschwindigkeitsgefälle an der Stelle $r < x < R$ ist:

$$D_x = x\frac{d\omega}{dx} = \frac{\frac{r^2}{x^2}\tau_r - \vartheta}{\eta'}$$

Bei der Integration ist zu beachten, daß $D_x = 0$ für $\frac{\tau_r}{\vartheta} \leq \frac{x^2}{r^2}$, daß also für $\frac{\tau_r}{\vartheta} > \frac{R^2}{r^2}$ eine

*) Vortrag, gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

am äußeren Zylinder festhaftende Schicht existiert, die an der Strömung nicht teilnimmt. Die Integration ist daher nur bis zu diesem Grenzradius durchzuführen; es existieren zwei Bereiche, in denen der funktionelle Zusammenhang verschiedenartig ist.

$$\frac{\tau_r}{\vartheta} \geq \frac{R^2}{r^2} \qquad \frac{\tau_r}{\vartheta} \leq \frac{R^2}{r^2}$$

$$\Omega = \frac{\tau_r \frac{R^2 - r^2}{R^2} - \vartheta \ln \frac{R^2}{r^2}}{2\eta'}, \qquad \Omega = \frac{\tau_r - \vartheta \left(1 + \ln \frac{\tau_r}{\vartheta}\right)}{2\eta'},$$

[1] [2]

$\Omega = F_1(\tau_r)$ ist eine Gerade, $\Omega = F_2(\tau_r)$ ist gekrümmt.

Die direkte Berechnung der Fließeigenschaften ϑ und η' aus den Meßergebnissen Ω und τ_r gemäß Funktion [1] ist leicht möglich, gemäß [2] aber nur durch umständliche indirekte Verfahren. Der durch die Funktion [1] erfaßte Meßbereich ist nur bei kleinerem Verhältnis der Zylinderradien genügend groß. Die untere Grenze ergibt sich aus der Winkelgeschwindigkeit Ω_u für $\frac{\tau_r}{\vartheta} = \frac{R^2}{r^2}$ zu:

$$\Omega_u = \frac{\vartheta}{2\eta'}\left(\frac{R^2}{r^2} - 1 - \ln \frac{R^2}{r^2}\right),$$

die obere Grenze durch die noch annehmbare Drehzahl. (Etwa 1000 Umdr./min.) Abb. 1 zeigt die Verhältnisse für ein Binghamsches Medium mit $\vartheta = 100$ dyn/cm² und $\eta' = 0{,}1$ Poise in Abhängigkeit vom Radienverhältnis R/r. Der realisierbare Bereich für den Funktionstyp [1] ist durch Pfeile ← → gekennzeichnet, er erstreckt sich bei $R/r = 1{,}05$ von $D_r = 50$ bis 2250, bei $R/r = 1{,}5$ ist selbst die untere Grenze nicht mehr erreichbar, die bei einer Drehzahl von mehr als 2000 Umdr./min liegen würde. Gleichzeitig läßt die Abbildung erkennen, wie groß die Abweichungen der Meßwerte von dem theoretischen Verla der Fließkurve sind, wenn mit der f newtonsche Flüssigkeiten gültigen Fo mel gerechnet wird.

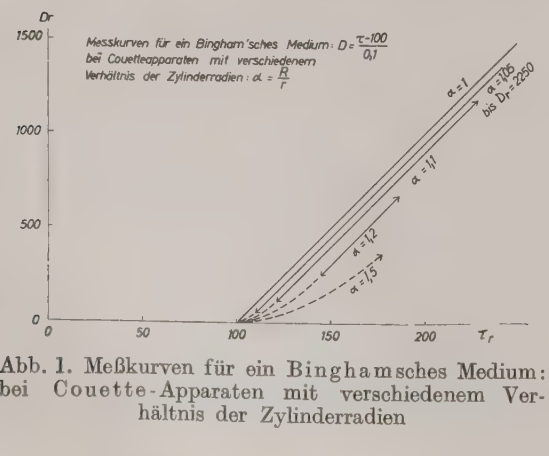


Abb. 1. Meßkurven für ein Binghamsches Medium: bei Couette-Apparaten mit verschiedenem Verhältnis der Zylinderradien

Bessere Übereinstimmung erhält man i Bereich [1] durch Übergang zu einem mit leren Geschwindigkeitsgefälle D_m und ein mittleren Schubspannung τ_m. Aus formale Gründen wird mit dem geometrisch Mittel $\sqrt{Rr}$ gerechnet, es ist dann:

$$\tau_m = \frac{r}{R}\tau_r = \frac{M}{2\pi r R l}, \qquad D_m = \frac{r}{R} D_r = \frac{2\Omega R}{R^2 - r}$$

Für den Bereich [1] Binghamsch Medien gilt also:

$$D_m = \frac{\tau_m - \vartheta \frac{Rr}{R^2 - r^2} \ln \frac{R^2}{r^2}}{\eta'} \approx \frac{\tau_m - \vartheta}{\eta'}.$$

Der zu ϑ gehörende Faktor, eine App ratekonstante, liegt für kleine Verhältnis der Zylinderradien sehr nahe bei 1, er wi für $R/r = 1{,}25$ um 1% kleiner als 1. Di bedeutet, daß bei kleinem Radienverhäl nis die Fließeigenschaften Binghamsch Medien aus Messungen im Bereich [1] d. für $\frac{\tau_r}{\vartheta} \geq \frac{R^2}{r^2}$ sehr exakt gemessen werde können.

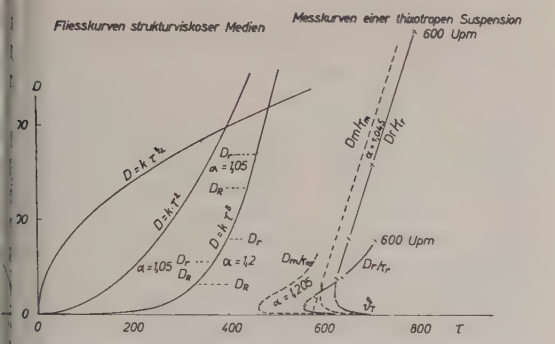
Wie die Verhältnisse bei Fließkurven m beliebigem Verlauf liegen, kann durch ei kurze Betrachtung strukturviskoser Stoff die den Ansatz $D = k \cdot \tau^a$ befolgen, erhel werden. Rechnet man wiederum mit de mittleren Werten D_m und τ_m, so gilt m $\alpha = \frac{R}{r}$

$$D_m = k \cdot \tau_m^{\frac{a^a - \frac{1}{a^a}}{a\left(a - \frac{1}{a}\right)}}.$$

Der von α und a abhängige Verfälschungsfaktor liegt wiederum um so näher bei 1, j kleiner das Radienverhältnis α ist.

$\alpha = \frac{R}{r}$	1,05	1,1	1,2	1,5
a = 1/2	0,9997	0,9988	0,995	0,98
a = 2	1,0012	1,0045	1,017	1,08
a = 5	1,0095	1,037	1,138	1,79

Noch stärkere Abweichungen erscheine möglich bei thixotropen Stoffen, bei dene die mathematischen Schwierigkeiten ein genaue Berechnung nicht erlauben; i Abb. 2 sind die Meßkurven einer 15%ige Bentonitsuspension für 2 verschieden Spaltbreiten gezeigt, und zwar sind jeweil Gleichgewichtswerte gemessen worden.



b. 2. Fließkurven strukturviskoser Medien. Meßkurven einer thixotropen Suspension

Ein kleines Radienverhältnis bzw. eine eine Breite des Ringraumes zwischen den tierenden Zylindern bringt weitere Vorile mit sich, weil mehrere Fehlerquellen on der Ringraumbreite abhängen:

1. Die Reynoldszahl: $R_z = \frac{\Omega R(R-r)}{\eta/d}$; urbulenz tritt also nur bei sehr dünnen edien und nur bei sehr hohen Drehzahlen if.

2. Der Einfluß der Zylinderböden kann cht exakt berechnet werden. Nach der heorie der rotierenden Kreisscheibe ist as durch den Boden erzeugte Moment im ergleich zum Gesamtmoment etwa:

$$\frac{m}{M} = \frac{0{,}15\,(R-r)}{l \,.\, Rr} \sqrt{\frac{\Omega}{\eta}}.$$

Zu beachtende Fehler treten also bei leiner Breite des Ringraumes auch nur bei iedriger Viskosität und hoher Drehzahl uf. Für $R = 3{,}1$, $r = 2{,}95$ und $l = 10$ cm t m/M in folgender Tabelle angegeben:

$\Omega =$	10	30	100
= 0,01	0,8	1,4	2,5%
= 0,1	0,25	0,43	0,8%

Die Anbringung von Schutzringen ist lso überflüssig.

Die Exzentrizität der Zylinder veruracht ebenfalls ein zusätzlich aufzuwendenes Moment. Ist $\pm e$ die maximale Abweichung von der Mittelpunktslage im Verältnis zur Spaltbreite, so wird das Moment m $e^2/2$ größer. Ist z. B. $R - r = 1{,}5$ mm nd $e = \pm 0{,}2$ mm $= 0{,}133\ (R - r)$, o beträgt der durch die Exzentrizität reugte Fehler 0,9 %.

Für die Konstruktion eines Absolut-Rhemeters nach dem Couette-Prinzip sind olgende Gesichtspunkte von Bedeutung:

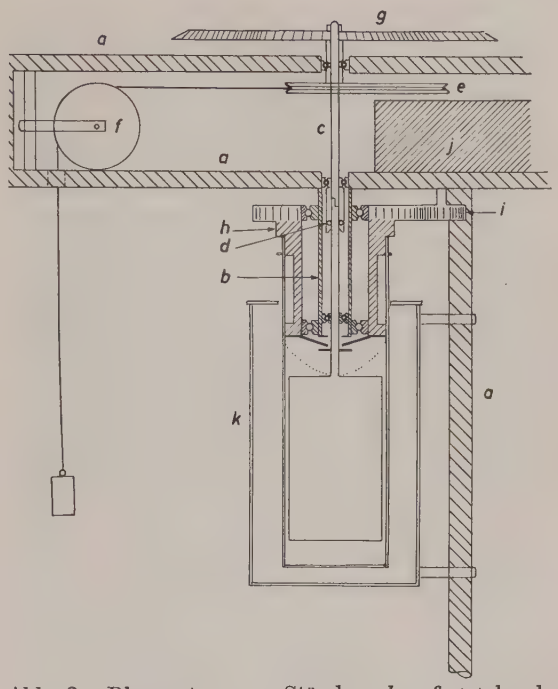


Abb. 3. Rheometer. a = Ständer, b = feststehende Buchse, c = Welle des inneren Zylinders, d = federnde Raste, e = Kurventrieb, f = Umlenkrolle, g = Meßscheibe, k = Halter des äußeren Zylinders, i = Antriebsrad, j = Getriebe, k = Temperiermantel

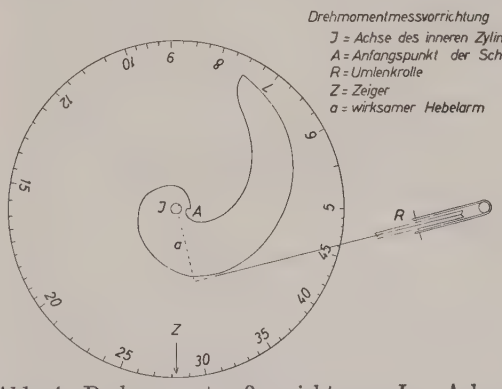


Abb. 4. Drehmomentmeßvorrichtung. J = Achse des inneren Zylinders, A = Anfangspunkt der Schnur, R = Umlenkrolle, Z = Zeiger, a = wirksamer Hebelarm

1. Abmessungen der Zylinder, die den wahren Verlauf von Fließkurven mit ausreichender Genauigkeit ermitteln lassen ($R/r = 1{,}05$).

2. Großer Meßbereich für Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle (je drei Zehnerpotenzen).

3. Statische Messung des Drehmoments, so daß Momentanwerte des Fließverhaltens festgestellt werden können.

4. Ausreichende Meßgenauigkeit.

5. Robuste Bauart und einfache Bedienung.

Die Hauptteile des Rheometers (Abb. 1) sind zwei konzentrische Zylinder (Radien $R = 3{,}1$ / $r = 2{,}96$ mm), in deren Zwischenraum von ca. 0,14 cm Breite sich das zu messende Medium befindet. Während der äußere Zylinder durch einen Motor mit konstanter Drehzahl über ein in 9 Stufen schaltbares Getriebe in Umdrehung gesetzt wird, erhält der innere Zylinder ein Drehmoment, das kompensiert und gemessen wird. Der innere Zylinder dreht sich um einen solchen Winkel aus der Nullage, bis das aus dem Gewicht und dem Hebelarm, der dem Abstand der Schnurrichtung von der Drehachse entspricht, gebildete Drehmoment dem Reibungsmoment gleich ist. Der als logarithmische Spirale ausgebildete Kurventrieb (Abb. 2) ergibt gleiche prozentuale Ablesegenauigkeit im ganzen Meßbereich, der bei voller Kreisdrehung eine Zehnerpotenz beträgt. Durch Verwendung von 2 um je eine Zehnerpotenz verschiedenen Gewichten wird ein Meßbereich für die Schubspannung von 10—1000 dyn/cm² erhalten, die an der Kreisskala direkt abgelesen werden kann. Auch die einstellbaren Drehzahlen sind so gewählt, daß das Geschwindigkeitsgefälle eine runde Zahl ist. Die 9 durch Hebelstellung wählbaren Drehzahlen entsprechen einem Geschwindigkeitsgefälle von 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000. Der Meßbereich für die totale Viskosität, z. B. die Viskosität newtonscher Flüssigkeiten, erstreckt sich also bei Verwendung nur eines Zylinderpaares von $1-2 \cdot 10^4$ c-Poise.

Erwähnenswerte Vorteile der konstruktiven Ausführung sind die einfache Handhabung und Beschickung. Das Temperiergefäß, das an einen Thermostaten angeschlossen oder mittels Gasbrenner beheizt werden kann, kann an einer Säule nach unten verschoben und seitlich ausgeschwenkt werden. Der äußere Zylinder ist mittels Bajonettverschlusses auf einem Halter befestigt, der auf Kugellagern drehbar auf einer feststehenden Buchse sitzt und das Abtriebsrad des Getriebes trägt. Die Welle des inneren Zylinders ist im Inneren derselben Buchse in Kugellagern leichtester Bauart frei drehbar. Die Welle ist in der Mitte unterbrochen, und beide Teile sind durch eine federnde Raste miteinander verbunden. Der obere Teil trägt den logarithmischen Kurventrieb und die Meßscheibe, der untere mit dem inneren Zylinder kann nach unten aus seiner Lagerung herausgezogen werden. Beide Zylinder können al in denkbar einfacher Weise entfernt u gereinigt werden.

Die Toleranzen der mechanischen Te sind so klein, daß die Fehler der Schu spannung und des Geschwindigkeitsgefäll bei etwa 1% liegen. Der Gesamtfehler i infolge der oben erwähnten weiteren Fe lermöglichkeiten größer und kann in u günstigen Fällen bis zu 5% betragen, wird aber meist bei $\pm$ 2% liegen.

Das Rheometer ist zur Untersuchung vo Dickspülungen für Tiefbohrungen en wickelt worden; seine Anwendung hat der Tiefbohrtechnik erstmalig zu der Mö lichkeit geführt, die recht verwickelte Strömungsverhältnisse mittels der wahre Stoffkonstanten zu berechnen (1). Es i allgemein anwendbar zur Messung d Fließeigenschaften von Flüssigkeiten un dispersen Systemen wie von Lösunge hochmolekularer Stoffe, von Emulsione und Suspensionen.

Die statische Drehmomentmessung e laubt auch die dauernde Beobachtung zei lich sich ändernder Fließeigenschaften un die direkte Messung von Anlaßwerten, z. B der Stärke thixotroper Versteifung. De Verlauf chemischer Reaktionen wie Poly merisierung von Kunstharzen oder da Abbinden von Zementschlämmen und di Temperaturabhängigkeit der Fließeigen schaften können direkt und in jeder Augenblick beobachtet werden. Infolge de einfachen Handhabung und des geringe Zeitbedarfs ist das Gerät auch als Viskosi meter insbesondere für undurchsichtig Flüssigkeiten einsetzbar.

Zusammenfassung

Die Fließeigenschaften disperser Systeme wie Sus pensionen und Emulsionen lassen sich direkt und ab solut, d. h. als Stoffkonstanten, mit Apparate messen, bei denen eine laminare und stationäre Strö mung mit im ganzen Strömungsbereich konstanten Geschwindigkeitsgefälle und konstanter Schubspan nung erzeugt wird. Bei Stoffen mit zeitlich sich än derndem Fließverhalten, z. B. thixotropen Systemen wird darüber hinaus die Messung von Momentan werten gefordert.

Die nach Couette benannte Strömung in ring förmigen Spalt zweier gegeneinander rotierender Zy linder erfüllt die gestellten Bedingungen wenn di Breite des Ringspaltes klein ist gegenüber den Zylin derradien. Die durch Reiner und Riwlin bekann gewordenen Gesetze für plastische Medien lassen er kennen, daß beliebig geformte Fließkurven punkt weise theoretisch richtig ermittelt werden können; di durch eine endliche Breite des Ringspaltes bedingt Abweichung läßt sich errechnen. Bei statischer Messun des Drehmoments sind Momentanwerte meßbar, un aus den Apparateabmessungen und Versuchsbedin

ungen lassen sich Geschwindigkeitsgefälle und Schubannung ohne Eichung ermitteln.

Das DEA-Rheometer ist zur Messung der Fließgenschaften von Bohrschlämmen entwickelt worden, gnet sich aber zur Untersuchung des Fließverhaltens her, plastischer oder strukturviskoser Medien aller rt und zur Verfolgung von zeitlich sich ändernden ließeigenschaften. Die Drehzahl des äußeren Zylinrs ist durch ein 9stufiges Getriebe so festgelegt, aß das Geschwindigkeitsgefälle in Stufen zwischen und 2000 gewählt werden kann. Das auf den neren Zylinder wirkende Drehmoment wird durch n konstantes Gewicht kompensiert, das über einen s logarithmische Spirale ausgebildeten Kurventrieb f den inneren Zylinder wirkt. Die mit dem Kurvenieb verbundene Kreisskala umfaßt bei einer vollen reisdrehung eine Zehnerpotenz für die Schubspanung bei gleicher Ablesegenauigkeit für jeden Wert. urch ein Zusatzgewicht wird der Meßbereich für ie Schubspannung auf 10 bis 1000 dyn/cm² erweitert. Die Viskosität Newtonscher Flüssigkeiten ann im Bereich von 0,01 bis 500 Poise direkt und momentan abgelesen werden.

Die wissenschaftlich einwandfreie Messung der ließeigenschaften gibt der Tiefbohrtechnik erstmalig ie Möglichkeit, die Strömungsverhältnisse der Bohrpülung zu berechnen und damit bessere Bohrbedingungen zu wählen.

Für die bei der Drucklegung anlaufende Serienfertigung ist das Zylindersystem verbessert worden. Der rotierende Zylinder wird als Ringspalt ausgebildet, in welchen der hohle Meßzylinder eintaucht; damit entfällt jeder störende Bodeneinfluß.

Herstellung und Vertrieb des Rheometers ist der Fa. Eastman Int. Comp., Hannover, Nicolaistraße 7, übertragen.

Literatur

1) Grodde, K-H., Erdöl und Kohle **6**, 608 (1953).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Umstätter (Berlin)

Grodde (Celle): Wenn eine annähernd saubere Fließkurve vorliegt, d. h. wenn die zeitliche Änderung der Fließeigenschaft nicht sehr stark ist, dann hat man gute Meßgenauigkeit. Ich messe die Gleichgewichtswerte, und die weichen dann wenig vom theoretischen Verlauf der Fließkurve ab; wieviel sie abweichen, kann ich schätzen, wenn ich den ungefähren Verlauf kenne, so daß ich praktisch auch auf Absolutwerte komme. Schwierig wird es nur, wenn man stark thixotrope Systeme hat, und zwar besonders thixotrope Systeme, bei denen die Halbwertszeit sehr kurz ist; bei Bentonitsuspensionen liegt sie, bei höheren Temperaturen, bei wenigen Sekunden. Die Bentonitsuspension ist ein Binghamsches Medium, hat aber eine Thixotropie. Das Viskosimeter wurde so lange in Betrieb gehalten, bis sich ein konstanter Wert eingestellt hat. Der Einfluß der Spaltbreite auf das Meßergebnis kann außerordentlich stark sein. Während der Umdrehung wird das Medium nicht so stark beansprucht, daß sich die Teilchen nicht ordnen können, bei höheren Geschwindigkeiten ist die Störung der Struktur größer.

Schultze (Hannover): Wie erfolgte die Lagerung in Ihrem Viskosimeter? Kugellager bringen Reibungsverluste.

Grodde (Celle): Die Haftreibung liegt bei groben Kugellagern bei einigen zehntel g/cm. Wenn man Kugellager leichtester Bauart nimmt, wie es bei der Serienfabrikation der Fall ist, wird man sicher noch unter diesen Wert kommen. Bei der Größe der Zylinder (Radius 3 cm und Länge 10 cm) sind die Schubkräfte immerhin so groß — das Gesamtdrehmoment bewegt sich zwischen 3 g/cm bis 3 kg/cm — daß diese kleine Blindreibung vernachlässigt werden kann.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Wir haben bei unserem Rheometer nur für die höheren Viskositäten Kugellager vorgesehen, bei denen die Drehmomente so groß sind, daß das Reibungsmoment der Kugellager vernachlässigbar ist. Bei den kleinen Viskositäten bis herunter zu Wasser verwenden wir eine Spannbandaufhängung, d. h. der Ablenkkörper ist so schwer, daß er den Aufhängedraht genügend spannt. Wir brauchen dann eine Libelle, mit der wir das Gerät senkrecht einjustieren. So vermeidet man die Haftreibung völlig.

Dürbaum (Hannover): Es ist in „Erdöl und Kohle“ **5**, 296 (1953) eine Arbeit von Wesp erschienen, in der auch ein Couette-Viskosimeter beschrieben wurde, das in ähnlicher Art gehandhabt wird und bei dem das von dem inneren auf den äußeren Zylinder übertragene Moment elektrisch kompensiert wird.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Dabei wird der Lindeck-Rothe-Kompensator verwendet, die Anordnung stammt von Vieweg, ist auch schon für Waagen verwendet worden. Es ist eine sogenannte Saugschaltung mit einem Thyratron oder mit einer Endröhre.

Dürbaum (Hannover): Es ist in der Theorie immer Voraussetzung, daß die Flüssigkeit an den Zylindern haftet. Sicher ist hier die Haftschicht nicht unendlich dünn, sondern hat eine gewisse Dicke. Wirkt sich dies nicht bei den ganz geringen Spaltbreiten schädlich aus?

Grodde (Celle): 1,4 mm ist immer noch groß gegenüber der Teilchengröße der Suspensionen und Emulsionen, die man zu untersuchen hat. Die Innenwandungen werden mit Sandstrahl behandelt, damit eine gewisse Oberflächenrauhigkeit da ist, weil sonst Gleiteffekte bei Suspensionen vorgetäuscht werden, die keine Bedeutung für das Medium selbst haben. Ich habe auch Versuche gemacht folgender Art: ich habe die Oberflächen der Zylinder mit einer Farbe ausgestrichen und sie mit ganz feinem Sand von bestimmter Korngröße bestreut. Dabei findet man in manchen Fällen, bei sehr groben Suspensionen, auch eine Art Gleiteffekt, also ein Umbiegen der Fließkurven bei kleinen Geschwindigkeitsgefällen nach kleinen Schubspannungen hin — eine Art Strukturviskosität, die als Gleiteffekt bezeichnet wird.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Die Spaltbreite muß groß sein gegenüber den Abmessungen der Teilchen. Eine Bedingung, daß die Flüssigkeit besonders fest haften muß, besteht nicht. Es wird nur angenommen, daß exakt an der Wand bei der Entfernung null die Geschwindigkeit null wird, und

diese Bedingung ist um so besser erfüllt, je mehr sich die Flüssigkeit einem wirklichen Kontinuum nähert. Wirkliche Abweichungen kommen erst dann zustande, wenn man grobe Suspensionen hat — also nicht eine Flüssigkeit, sondern Körnungen, die aneinander vorbei strömen. Wenn das nicht so wäre, könnte man z. B. an Quecksilber, das an Glas gar nicht haftet, keine Viskositätsmessungen durchführen. Aber da die Kontinuumsbedingung erfüllt ist, da Quecksilber eine hochdisperse Flüssigkeit ist und die Teilchen im Verhältnis zu den Kapillardimensionen außerordentlich klein sind, kann man von Quecksilber sehr genaue Viskositätsmessungen machen. Es muß also immer die Spaltbreite groß sein gegenüber den Molekülen.

Zeidler (Berlin): Sie erstreben eine geringe Spaltbreite. Spielt denn nicht der Temperatureinfluß, der sich durch die Reibung ergeben kann, eine erheblichere Rolle als bei einem breiteren Spalt trotz der Temperiervorrichtung?

Grodde (Celle): Die erzeugte Wärmemenge hängt wohl lediglich ab von der Scherkraft, mit der ich das System bewege.

Schreck (Berlin): Wir haben erwogen, etwa folgendes zu bauen: den inneren, sich drehenden Zylinder so auszuführen, daß man unten eine Luftblase einschließt. Dadurch hätte man die Reibung am Boden vermieden.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Um diese Einflüsse auszuschalten, macht man die Füllhöhe verschieden groß, trägt die Unterschiede auf und extrapoliert dann. Die Unterschiede sind umso größer, je größer der Unterschied von Ringfläche gegenüber der Zylinderfläche ist.

From the Mechanical Engineering Research Laboratory
Department of Scientific and Industrial Research, Glasgow, Great Britain

A Theory of Rheodynamic Lubrication*)

Lubrication and Wear Division

By A. A. Milne

With 5 figures

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

1. *Introduction*

Reynolds' equation for pressure gradient in hydrodynamic lubrication was obtained on the assumption, inter alia, that the viscosity of the lubricant remained very nearly constant throughout the film. If the viscosity of the lubricant changes slowly along the length of the bearing due e.g. to temperature rise, then the equation is still applicable at each section. But if, as Cameron (1) has pointed out, the viscosity varies across the lubricant film due to e.g. a temperature gradient, then Reynolds' equation is no longer valid and the expression for friction and pressure must be re-derived. This applies when lubricants, that are not-Newtonian fluids, are used in fluid film bearings; as the shear stress varies across the film so does the local viscosity. The change in viscosity is likely to be particularly marked with a plastic lubricant such as grease, but a similar effect will be noted with structurally viscous oils. Both types of lubricant have been shown experimentally (2, 3) to behave in a manner slightly different from that of normal oils. It is the purpose of this note to suggest a theoretical treatment for determining the behaviour of such viscous lubricants that are not Newtonian, with particular reference to greases. As the theory is sufficiently general to include plastics as well as fluids it is considered that the term 'hydrodynamic lubrication' is inappropriate, and it is proposed to use instead the description 'rheodynamic lubrication'.

2. *A Theory of Rheodynamic Lubrication*

For the purpose of this note it will be sufficient to consider only the behaviour of an infinitely long bearing, i. e. neglecting side leakage. The usual assumptions of hydrodynamic lubrication will be made, save only that the viscosity is no longer regarded as a constant. Under the conditions considered the basic equation of flow may be shown (4) to be:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial \tau}{\partial y} \qquad [1]$$

and hence

$$\tau = y \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + c_1 \qquad [2]$$

If the flow properties of the lubricant are expressed in the general form

$$\frac{\partial u}{\partial y} = F[\tau] \qquad [3]$$

then by substitution and integration

*) Vortrag gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

$$\frac{\partial u}{\partial y} = F\left[y \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + c_1 \right], \qquad [4]$$

$$u = \int_0^y F\left[y \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + c_1 \right] dy + c_2, \qquad [5]$$

$$Q = \int_0^h u\, dy = \int_0^h \left\{ \int_0^y F\left[y \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + c_1 \right] dy + c_2 \right\} dy, \qquad [6]$$

where c_1 and c_2 are constants depending on the velocities of the bearing surfaces and Q, the volume flow per unit width, is constant across all sections of the bearing.

In the general case, where only a graphical form of equation [3] is obtainable, it would be necessary to employ graphical methods for integration of equations [5] and [6] to obtain the required variable $\frac{\partial p}{\partial x}$. Such a solution, while possibly tedious, is quite straight forward. For the simplest case of a Newtonian fluid of viscosity η, on the other hand, where

$$F[\tau] = \frac{\tau}{\eta}, \qquad [7]$$

then equation [1] becomes

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \qquad [8]$$

and for the boundary conditions $y = 0$, $u = -U$; $y = h$, $u = 0$; equation [6] reduces to

$$Q = -\frac{1}{12\eta} h^3 \cdot \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{Uh}{2}, \qquad [9]$$

which is a form of the usual equation for the pressure gradient in a hydrodynamic bearing lubricated with a Newtonian fluid.

If the conditions of operation of the bearing are such that the variation of shear stress across the film is small enough for the relevant portion of the flow curve to be approximately linear, i.e. such that

$$F[\tau] \approx \frac{\tau}{\eta} + k \qquad [10]$$

then equations [8] and [9] are again obtained. Note, however, that the effective viscosity governing pressure generation is not the absolute viscosity based on the mean rate of shear, i. e.

$$\mu = \frac{\tau}{\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)} = \frac{\tau}{\left(\frac{U}{h}\right)}, \qquad [11]$$

but the mean slope, η, of the flow curve at this point. This is essentially the approximation made by Umstätter (3), but it is valid only under the limited conditions mentioned.

When there is appreciable curvature of the flow curve neither the viscosity based on a mean rate of shear across the film nor the mean slope of the flow curve are applicable, and special consideration is required for each particular case. It may sometimes be possible to obtain analytical solutions for equation [6] at different sections along the bearing by fitting simple integrable expressions to the relevant portions of the flow curve.

3. *Grease in Rheodynamic Lubrication*

Greases form a particularly interesting field for study in the theory of rheodynamic lubrication, for their flow properties may be idealised as those of Bingham plastics, i.e.

$$\left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| = \frac{1}{\eta} \left(|\tau| - \tau_0 \right) \qquad [12]$$

In those sections of the lubricant film where the shear stress always exceeds the yield value, τ_0, the behaviour of grease is similar to that of other materials with a linear portion of the flow curve and equations [8] and [9] are again obtained. In other sections of the film where the shear stress in places does not exceed the yield value it is necessary to integrate equation [6] through part or all of the discontinuity of equation [12]. The resultant expressions for the pressure gradient may then be applied to specific types of bearing. Figure 1 shows a typical pressure curve for a slider bearing and figure 2 shows the calculated load capacity. For comparison, the curves for

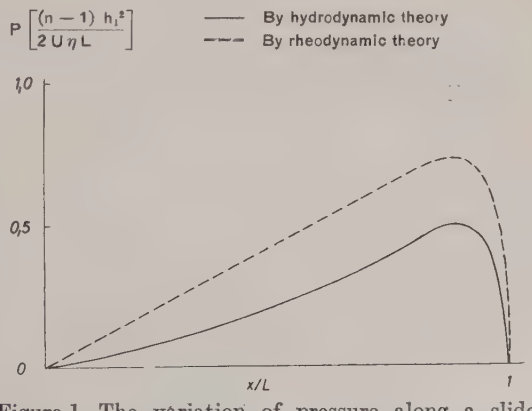


Figure 1. The variation of pressure along a slider bearing; a comparison, for an arbitrary maximum/minimum film thickness ratio, between a Bingham plastic and a Newtonian fluid of the same effective viscosity η

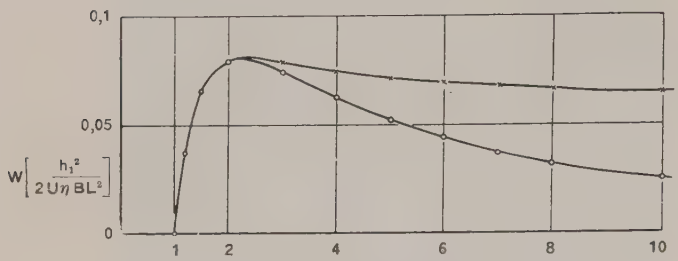


Figure 2. Load capacity of a slider bearing for different values of the maximum/minimum film thickness ratio, x with a Bingham plastic lubricant of plastic viscosity η
o with a Newtonian fluid lubricant of absolute viscosity η

hydrodynamic bearings lubricated with a Newtonian fluid of equivalent effective viscosity have been included. The divergence between the capacity curves for the two lubricants is due to the overlapping of the range of shear stress across the film into the discontinuity of the flow curve for greases.

When the shear stress in the film does not exceed the yield value, the material will remain unsheared and the velocity gradient will be zero over a finite part of the film thickness. The effect of this has been fully considered in a previous paper (5). It may be shown that 'cores' of unsheared lubricant are formed near the stationary surface at the inlet to a slider bearing and near the moving surface at the outlet (figure 3). In a journal bearing the cores

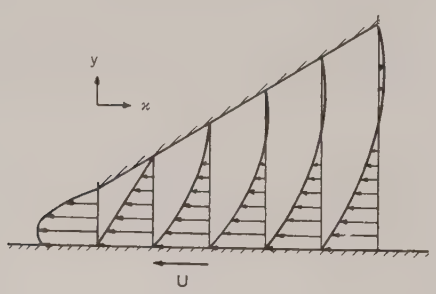


Fig. 3a.

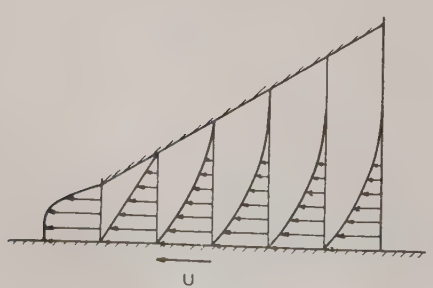


Fig. 3b.

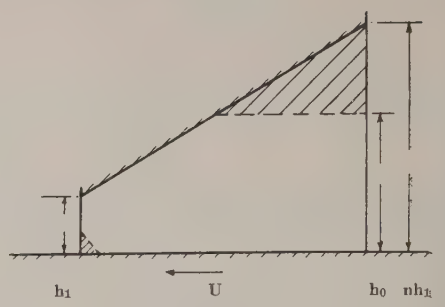


Fig. 3c.

Figure 3. Diagrammatic representation of conditions in a slider bearing

(a) Velocity profiles in a fluid lubricated hydrodynamic bearing, showing regions of reverse flow

(b) Velocity profiles in a plastic lubricated rheodynamic bearing, showing regions of zero velocity gradient, or "cores"

(c) Cores are formed near the stationary surface at the inlet and near the moving surface at the outlet. In other regions of the film the lubricant is sheared

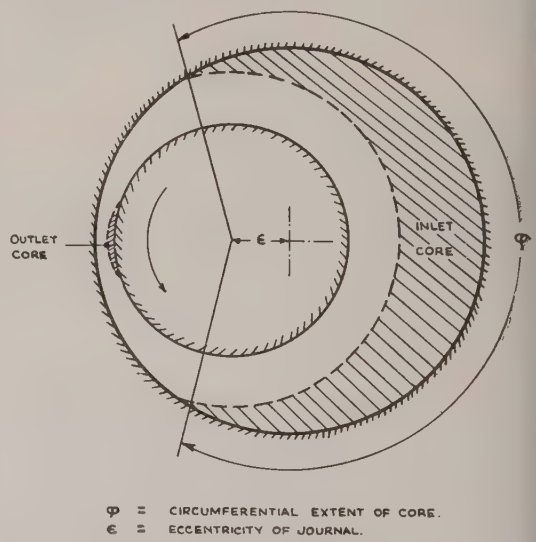


Figure 4. Diagrammatic representation of core formation in a full journal bearing. The inlet core is in the region of maximum clearance and the outlet core in the region of minimum clearance

are formed near the stationary bush at the region of maximum clearance and near the moving shaft at the region of minimum clearance (figure 4). It is the throttling action of the artificial boundary surfaces of these cores that gives the increased load capacity shown in figs. 1 and 2. The extent of this core formation is dependent solely on the geometrical condition of the bearing i. e. maximum/minimum film thickness ratio for a slider bearing, and relative eccentricity for a journal bearing.

4. *Visual Model Experiments on Core Formation*

Some experiments have been carried out to discover whether the cores predicted from theory would actually be formed in practice. A model bearing was constructed, consisting of two concentric perspex cylinders with a free length of 4″ (10 cms), the outer cylinder having an inside diameter of 2″ (5 cms) and the radial clearance being $^1/_4$″ (6 mms). The inner cylinder was screwed into a holder which fitted into the chuck of a vertical drill. The outer cylinder was screwed into a holder that rested on the machine table. A grooved steel flange on the inner cylinder and a plain brass flange on the outer cylinder formed an effective seal when they were gently pressed together, a seal that allowed free radial movement between the cylinders over the whole range of eccentricities.

The annulus between the cylinders was filled with a lime-base grease of I.P. penetration 320, in which had been dispersed a small quantity of aluminium paint. On filling the space with grease a quantity of air was invariably trapped, and some difficulty was experienced in removing it. This was finally accomplished by rotating the inner cylinder concentrically for a period of some hours. The air bubbles would rotate with the grease, rising very slowly, and eventually reach the seal where they would be allowed to escape.

With the air substantially excluded, and on rotating the inner cylinder concentrically, movement of the aluminium particles could be observed throughout the clearance space, except for an occasional particle in close proximity to the outer cylinder. Using a low power microscope, the transparency of the grease and the concentration of particles was such that it was possible to watch individual particles at various depths in the grease film and to note them moving at their various velocities. On moving the outer cylinder to a position eccentric to the inner cylinder, a change in particle velocity distribution could be observed. The changes were at least qualitatively in accordance with theory. At some critical eccentricity the particles near the outer cylinder, in the region of maximum clearance, were brought to rest. As the eccentricity was increased the depth of immobile grease also increased, and the region of immobility extended progressively further around the circumference. The core thus formed was essentially similar in shape to the inlet core of the journal bearing illustrated diagrammatically in figure 4. The outlet core in the minimum clearance space was not observed, for it moves with the inner cylinder.

Figure 5 shows a comparison between the observed extent of the inlet core in the model, for various diametral clearances, and the theoretical extent. This behaviour of the grease was in marked contrast to the behaviour of oil examined under similar conditions. With a dispersion of aluminium paint in B.P. paraffin reversal of flow occurred in the inlet region at a critical eccentricity of 0.35, compared with the theoretical value of 0.30. In view of the

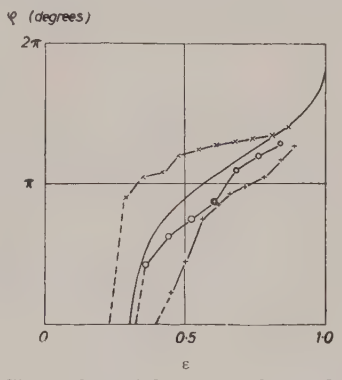


Figure 5. Circumferential extent of core formation in a model journal bearing: a comparison between theory and experiment
Nominal diameter of bearing = 2 inches (5 cms)
+ Radial clearance = 0.30 inches (7.5 mm) } Observed
o Radial clearance = 0.25 inches (6.3 mm) } Observed
x Radial clearance = 0.20 inches (5 mm) } Observed
— Calculated

various assumptions made the observed difference between oil and grease, and the behaviour of the cores is considered to be in reasonable agreement with the theoretical predictions.

5. *Discussion*

The considerations given above show that special attention must be given to the behaviour of non-Newtonian lubricants in rheodynamic bearings; it is insufficient to evaluate their performance on some average viscosity value dependent on a mean rate of shear. This note suggests a theoretical treatment that may be applied to any particular fluid or plastic lubricant. As applied to grease, the resulting theoretical increased load capacity implies that a journal bearing under a given

load will operate at a lower eccentricity than if oil of equivalent viscosity were used. This would lead to a flattening of the pressure peak and an increase in the effective bearing arc. Such an effect was observed by Cohn and Oren (2). Moreover, the inlet core illustrated in figure 2 leads to a uniform effective film thickness and thus a uniform pressure gradient over this part of the bearing, in contrast to the concave pressure curve for an oil film (see also fig. 1). Figure 5 of Cohn and Oren's paper clearly shows this effect also. Considered in conjunction with the direct visual observation of cores in a model full journal bearing there appears to be strong confirmation of the general validity of the proposed theory. Much interesting work remains to be done in detailed examination of other aspects of the theory and in its application to other lubricants.

As the effect of variable viscosity has thus been shown to be a factor of some importance in the operation of rheodynamic bearings it might be of interest to consider also the possible effects of other rheological properties of lubricants, such as elasticity, compressibility, thixotropy, etc. Solution of such problems might be relevant also to other fields, e.g. calendering of plastics, that are mathematically similar to lubrication.

Acknowledgement

The work described has been carried out as part of the research programme of the Mechanical Engineering Research Board of the Department of Scientific and Industrial Research. The paper is published by permission of the Director of Mechanical Engineering Research.

Zusammenfassung

Eine Betrachtung über eine demnächst erscheinende Behandlung der hydrodynamischen Theorie der Schmierung von Stoffen, die nicht-newtonsche Flüssigkeiten sind, wird gegeben. Es wird gezeigt, daß dann die Reynoldssche Gleichung nicht anwendbar ist, weil das Geschwindigkeitsgefälle quer zum Schmierfilm veränderlich ist und diese voraussetzt, daß die Viskosität quer zum Film konstant bleibt.

Die fundamentale Theorie wird daher überprüft und ein allgemeiner Ausdruck für den eindimensionalen Druckgradienten in einem rheodynamischen Lager hergeleitet, z. B. einem Lager, das mit Stoffen geschmiert ist, die viskos-rheologische Eigenschaften zeigen.

Es wird gezeigt, daß in bestimmten Sonderfällen, z. B. bei Flüssigkeiten, bei denen über den Bereich der linearen Abhängigkeit der Schubspannung vom Geschwindigkeitsgefälle es zulässig ist, einen äquivalenten Parameter einzuführen — die Steilheit der Schubspannungs-Geschwindigkeitsgefällkurve anstelle der Viskosität in der Reynoldsschen Gleichung. Dies ist die Substitution, die von H. Umstätter in seiner Arbeit über strukturviskose Schmiermittel angewendet wurde, aber sie ist nicht anwendbar außerhalb des oben genannten Bereiches.

Der allgemeine Ausdruck wird angewendet für den speziellen Fall des Binghamschen plastischen Körpers. Eine frühere Behandlung des Gleitschuhs wird erweitert, und die Operation für ein vollzylindrisches Lager wird in einigen Einzelheiten betrachtet. Es wird vorausgesagt, daß in plastischen Schmiermitteln feste Bereiche von ungeschertem Material im Schmierfilm vorhanden sein müssen, und einige visuelle Experimente werden angeführt, die im qualitativen Einklang mit der Theorie stehen.

Die berechneten Druckkurven eines solchen Lagers sind flacher als die entsprechenden Kurven bei mit newtonschen Flüssigkeiten geschmierten Lagern. So werden die scheinbar anomalen Ergebnisse von Cohn und Oren[2]) erklärt.

Die Schlußfolgerung dieser Analyse ist, daß ein mit Bingham-(plastischen)-Stoffen geschmiertes Lager unter sichereren Bedingungen arbeitet als ein entsprechend ölgeschmiertes Lager, wenn auch möglicherweise mit einem höheren Reibungskoeffizienten.

Es ist anzunehmen, daß die Theorie erfolgreich erweitert werden kann, um auch noch andere rheologische Eigenschaften mit einzuschließen, und daß sie auch anwendbar ist auf manche anderen mechanischen Prozesse.

References

1) Cameron, A., (I. P. Symposium on Gear Lubrication 1952), Journ. Inst. Pet. **38**, 620.

2) Cohn, G. and Oren, J. W., Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. (1949), **71**, 555.

3) Umstätter, H., Proc. 2nd. Int. Cong. Rheology, p. 414 (London 1954).

4) Shaw M. C. and Macks, E. F., Analysis and Lubrication of Bearings, p. 162 (New York 1949).

5) Milne, A. A., Proc. 2nd. Int. Cong. Rheology, p. 427 (London 1954).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Umstätter (Berlin)

Kirschke (Berlin-Dahlem): Es erscheint mir merkwürdig, daß gerade im engsten Spalt ein Bereich auftreten soll, in dem sich das Schmiermittel fest verhält.

Milne (Glasgow): Under the combined action of applied shear and induced pressure gradient the shearing stress in the films is least near the moving surface at the inlet and near the stationary surface near the outlet. If the lubricant has a finite yield value (e. g. a Bingham solid), then under some conditions the shear stress may be insufficient to cause deformation and the material in these regions will be effectively solid. One such region has actually been observed in the model bearing. If the lubricant is not a true Bingham solid then it may never actually behave quite as a solid, but the effect on the performance of the bearing will be qualitatively similar.

Schultze (Hannover): Ich glaube, daß Herr Milne damit recht hat. Über ein von uns durchgeführtes Experiment haben Dr. Göttner und ich in Erdöl und Kohle **5**, 777 (1952) berichtet: Drückt

man mit Hilfe eines einseitigen Überdrucks einen Schmierfett-Pfropfen durch ein Glasrohr, so bleibt die Innenwand des Rohres bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten völlig sauber, d. h. sie ist nur mit einem hauchdünnen Fettfilm belegt. Bei zunehmend höheren Gleitgeschwindigkeiten des Pfropfens bleiben zunehmend dickere Fettschichten an der Wand des Rohres zurück. Zweifellos ist auch hierbei der Gradient der Scherkräfte für das Strömungsprofil des fließenden Pfropfens maßgeblich.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Das Überraschende ist, daß wir ein großes Geschwindigkeitsgefälle haben und trotzdem eine Kernbildung. Herr Milne rechnet offenbar damit, daß dp/dx immer proportional ist d^2v/dy^2, und wenn $dp/dx = 0$ wird, dann wird d^2v/dy^2 auch null, darum muß einmal der kritische Wert unterschritten werden.

Milne (Glasgow): The essential feature of this paper is that it shows that for a non-Newtonian lubricant d^2v/dy^2 is not necessarily constant across the lubricant film. Even when the average velocity gradient across the film is high there may still be regions wherein both dv/dy and d^2v/dy^2 are both zero, i. e. a core is formed.

Schultze (Hannover): Derartige Experimente sind nicht nur für die Lagerschmierung sondern auch für die Fettherstellung sehr wichtig. Kernbildung erschwert auch das Durchrühren von Fettsuden bei der Schmierfettherstellung: die flüssige, zunächst inhomogene Masse wird vorübergehend bei zunehmender Temperatur plastisch fest, um bei höheren Temperaturen wieder dünnflüssig zu werden. In dem plastisch-festen Zustand wird ein am Rührwerk haftender Kloß umgewälzt, ohne daß die ganze Masse durchgerührt wird. Es gibt heute allerdings Rührwerke, auch für kleinste Einheiten, die solche Kerne zerteilen und ein Durchrühren auch in dem plastisch-festen Zwischenzustand möglich machen.

Milne (Glasgow): Professor Schultze's remarks are interesting. The British Society of Rheology recently held a symposium on mixing and it attracted considerable interest (Nature, **172,** 486, 1953). Greases, however well they may be mixed, always retain at least a two-phase structure, and this factor has to be considered in any application of rheodynamic theory.

v. d. Poel (Amsterdam): I think it is very important that we get more calculations on Bingham fluids, because we badly need them. I do not know so much about lubricating problems but I should like to know whether the temperature effects are important in this case. In your deviation you assumed a Bingham body behaviour with a constant yield stress, however; we get a development of heat in the bearing and according to that the temperature raises and that will affect your material problem badly. I should like to know what you think about that problem.

Milne (Glasgow): In the simple experiment reported the heat generation was negligible. It is recognised however that the problem of heat flow and balance in a bearing is of considerable importance. Except in high speed bearings it is usually permissible to neglect temperature variations across the film, but allowance must be made for the changes in properties of the material as it passes through the bearing. There are various standard ways of modifying the basic theory for such conditions.

Aus dem Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam

Allgemeines System zur Beschreibung des visko-elastischen Verhaltens von Bitumina*)

Von C. van der Poel

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1954)

Einleitung

Asphalt-Bitumen, vor kurzem von einem Amerikaner "a forgotten plastic" genannt, wird vom Ingenieur im Straßenbau, Wasserbau und der Industrie als Baustoff verwendet. Man ist also unmittelbar an den Deformationen interessiert, die es unter vorkommenden Beanspruchungen gibt, und an der Bruchgefahr, nicht aber an Relaxationsspektren, wie groß deren Bedeutung von physikalischem Standpunkt aus auch sein dürfte.

Um die jeweils auftretenden Deformationen oder Spannungen abschätzen zu können, sollte also ein Verfahren zur Verfügung stehen, mit dessen Hilfe wir in einfacher Weise zum Ziel gelangen können. Große Genauigkeit ist hierbei grundsätzlich von geringerem Interesse als rasche Übersicht über einen größtmöglichen Bereich von Temperatur und Belastungszeiten.

Der Zweck meines Vortrages ist deshalb, zu zeigen, wie ein einfaches Verfahren in Gestalt eines Nomogrammes die gewünschten mechanischen Eigenschaften in einfacher Weise ermitteln läßt.

Die gesuchten mechanischen Daten sollen dabei in einer Form gegeben werden, mit der der Ingenieur vertraut ist und die er ohne weiteres in seinen Berechnungen verwenden kann.

*) Vortrag gehalten auf dem Herbert-Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

In der klassischen Mechanik gibt es zur Beschreibung von Deformationen zwei gut definierte Größen:

a) der Elastizitätsmodul E, definiert als das Verhältnis zwischen Zugspannung und Dehnung:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \qquad [1]$$

b) die Viskosität η, definiert als die Beziehung zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit (Newton):

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{d\gamma}{dt}}. \qquad [2]$$

Bei Transformation zu Zugspannung und Dehnungsgeschwindigkeit kann die letzte Gleichung für ein inkompressibles Material auch geschrieben werden:

$$3\eta = \frac{\sigma}{\frac{d\varepsilon}{dt}}. \qquad [3]$$

Führt man mit einem solchen rein viskosen Material einen Kriechversuch aus (Zugspannung σ = konstant), dann gilt nach Integrierung:

$$\frac{3\eta}{t} = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \qquad [4]$$

wenn man die Zeit vom Aufsetzen der konstanten Belastung σ an rechnet.

Es liegt also nahe, wenn es sich um viskoelastische Materialien handelt und wenn wir uns auf solche Bedingungen der Spannung und Verformung beschränken, bei denen es eine lineare Beziehung zwischen diesen beiden gibt, den Begriff des Elastizitätsmoduls einfach zu erweitern.

Ich habe deshalb gelegentlich des zweiten Rheologen-Kongresses in Oxford *) vorgeschlagen, das Verhältnis:

$$S = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{Zugspannung}}{\text{Dehnung}}, \qquad [5]$$

als „Steifigkeit" oder „Steifigkeitsmodul" einzuführen.

Dieser Steifigkeitsmodul ist also für ein rein viskoses Material der Belastungszeit umgekehrt proportional und wird im allgemeinen

a) vom Belastungsverfahren,

b) von der Belastungsdauer oder der Frequenz und

c) von der Temperatur

abhängig sein.

Die in der vorliegenden Abhandlung angestellten Betrachtungen, gründen sich auf zweierlei Belastungsversuche, nämlich auf den Versuch mit konstanter Zugspannung — den statischen Kriechversuch — und den dynamischen Versuch mit wechselnder Spannung von konstanter Amplitude und Frequenz.

Im statischen Kriechversuch wird im Augenblick $t = 0$ eine Last (σ) angebracht und von diesem Augenblick an konstant gehalten; die so entstehende Dehnung (ε) wird als Funktion der Belastungsdauer gemessen. Das Verhältnis $S_s = \sigma/\varepsilon$ wird als Funktion der Zeit aufgetragen.

Im dynamischen Versuch wird eine Spannung

$$\sigma = \hat{\sigma} \sin \omega t \qquad [6]$$

angelegt. Das Material zeigt dann eine wechselnde Verformung von gleicher Frequenz:

$$\varepsilon = \hat{\varepsilon} \sin (\omega t - \varphi) \qquad [7]$$

Der Versuch wird bei verschiedenen Werten der Kreisfrequenz ω ($\omega = 2\pi \times$ Frequenz) durchgeführt, und das Verhältnis zwischen den Amplituden von Spannung und Dehnung, $S_d = \hat{\sigma}/\hat{\varepsilon}$, wird als Funktion von $1/\omega$ aufgetragen.

Werden S_s und S_d, berechnet für ein Maxwell-Modell, in dasselbe Koordinatensystem mit den gleichen (logarithmischen) Maßstäben für Belastungsdauer und $1/\omega$ eingetragen (letzteres Verhältnis ist von der Dimension einer Zeit), so stellt es sich heraus, daß die Kurven sich größtenteils decken (Abb. 1). Es gibt zwar Gebiete, wo ein bestimmter Unterschied besteht, aber dieser ist niemals größer als 40 % des S-Wertes. Dieselbe Berechnung läßt sich auch für ein aus drei Elementen bestehendes Modell (Voigt-Modell + reine Feder)

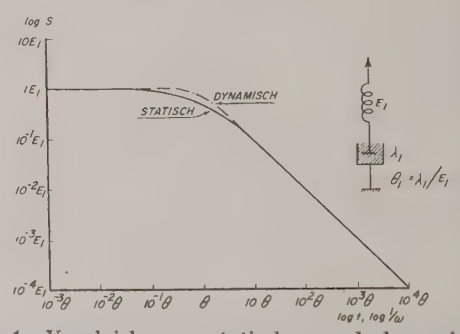


Abb. 1 Vergleich von statischer und dynamischer Steifigkeit für ein Maxwell-Modell

*) "2nd Intern. Congress on Rheology", Oxford, 26.—31. Juli 1953.

durchführen. Auch hier ist der Unterschied niemals größer als 40 % (Abb. 2). Für praktische Zwecke also ist der Unterschied zwischen den beiden Belastungsmethoden verschwindend klein, und wir werden daher nicht weiter zwischen ihnen unterscheiden.

Da man das lineare visko-elastische Verhalten immer durch eine Reihenschaltung von Voigt-Elementen oder eine Parallelschaltung von Maxwell-Elementen vorstellen kann, hat das obige Resultat auch allgemeine Bedeutung.

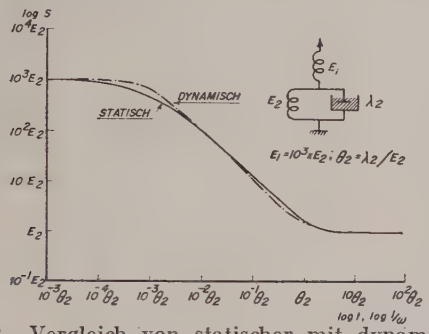


Abb. 2. Vergleich von statischer mit dynamischer Steifigkeit für ein aus drei Elementen bestehendes Modell

Die beiden Belastungsmethoden zusammen haben einen weiten praktischen Anwendungsbereich. Wird ein anderes Belastungsverfahren benutzt, so lassen sich die Ergebnisse immer aus den Resultaten einer dieser beiden Methoden ermitteln; denn auf Grund unserer Voraussetzung eines linearen Verhaltens gilt das Superpositionsprinzip, und die von der tatsächlichen Beanspruchung verursachte Verformung läßt sich immer durch Analyse der Spannung/Zeit-Kurve ermitteln, wobei die Beanspruchung durch eine Anzahl aufeinanderfolgender Belastungsstufen von bekanntem Typ ersetzt und die so verursachten Verformungen summiert werden.

Wird dieses Verfahren mit der dynamischen Steifigkeit in Beziehung gebracht, so ist es identisch mit der wohlbekannten Fourier-Analyse.

Jedoch ist eine einzige Stufe oder ein einziges Glied der Fourier-Analyse oft von hinreichender Genauigkeit. Das Verhältnis zwischen Höchstspannung und Dehnung wird ganz einfach durch den der oben erwähnten Definition entsprechenden Steifigkeitsmodul ersetzt. Die Belastungsdauer bezieht sich dann auf den Zeitmaßstab des betreffenden Versuches.

Das Problem des linearen Verhaltens wird später besprochen. An dieser Stelle möchten wir nur darauf hinweisen, daß bei niedriger Temperatur und kurzer Belastungsdauer diese Bedingung immer erfüllt wird, weil es sich herausstellte, daß in diesem Fall die Linearität bis zum Punkt besteht, bei dem spröder Bruch einsetzt. Bei höherer Temperatur und langfristiger Belastung verhält sich das Material fast ganz wie eine newtonsche Flüssigkeit, so daß dann unsere Bedingung wiederum erfüllt wird. Nur im Gebiete von mäßiger Temperatur und Belastungsdauer können nichtlineare Nachwirkungen auftreten, die deutlicher bei stärkeren Verformungen hervortreten. Genau genommen ist nur bei geblasenen Bituminen die Abweichung vom linearen Verhalten in einem bestimmten Gebiet genügend groß, um für bauliche Zwecke berücksichtigt zu werden, und sogar dann nur bei starken Verformungen. Diese Verformungen sind jedoch weit größer als die, welche normalerweise in der Praxis vorkommen, in der man i. allg. übermäßige Verformungen zu vermeiden bestrebt ist.

Wir können also sagen, daß ein befriedigendes Bild des rheologischen Verhaltens eines Bitumens erhalten werden kann, wenn die Steifigkeit als Funktion von Temperatur und Belastungsdauer oder Frequenz bekannt ist.

Wenn nichts anderes erwähnt wird, ist die Steifigkeit das Verhältnis zwischen Zugspannung und Dehnung, wie oben angegeben wurde. Das Analogon des Verhältnisses zwischen Schubspannung und Scherung darf ebenfalls benutzt werden, da dies das Analogon des Schubmoduls G bildet. Werden die beiden Definitionen nebeneinander verwendet, so bezeichnen wir sie mit S_E bzw. S_G.

Im allgemeinen kann das Material ferner als nichtzusammendrückbar betrachtet werden, so daß also gilt:

$$S_E = 3\,S_G \qquad [8]$$

Versuchsergebnisse

Die Messungen wurden in verschiedenen Weisen durchgeführt. Die Versuche mit konstanter Spannung wurden als Zug- und Biegeversuche sowie mit Rotationsviskosimetern (nach Couette) durchgeführt; im dynamischen Versuch wurden freistehende und eingespannte Stäbe des Materials in Biegungsschwingungen versetzt.

Wie oben angegeben, sind die Ergebnisse der statischen und dynamischen Messungen in dasselbe Diagramm eingetragen, wobei die Belastungsdauer des dynamischen Versuches durch den Kehrwert der Kreisfrequenz ω ersetzt wird.

Es wird niemals zweifelhaft sein, ob das Diagramm sich auf einen statischen oder einen dynamischen Versuch bezieht; denn letzteres kann nur bei einer Belastungsdauer unter 1 sec stattfinden, während ein statischer Versuch eine längere Belastungsdauer als 1 sec erfordert.

Abb. 3 und 4 zeigen typische Ergebnisse, die an zwei Bitumina ermittelt wurden, von denen das eine einen sehr niedrigen, das andere — ein geblasenes Bitumen — einen ziemlich hohen Penetrationsindex hat. Die Ergebnisse beziehen sich auf mehrere Temperaturen. Bemerkenswert sind die großen Bereiche von Belastungsdauer und Steifigkeit in diesen Diagrammen. (In diesem

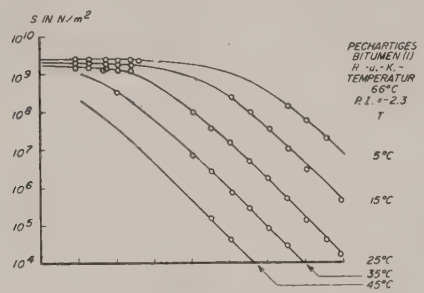


Abbildung 3

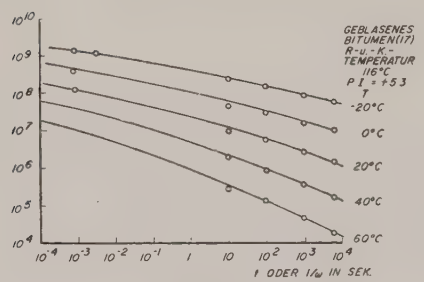


Abbildung 4

Abb. 3 und 4. Steifigkeit bei verschiedenen Temperaturen für ein Bitumen mit niedrigem und eines mit hohem P. I.

System ist die Krafteinheit das Newton (N), die Masseneinheit das Kilogramm, die Längeneinheit das Meter und die Zeiteinheit die Sekunde. Diese Einheiten differieren von denen des metrischen Systems nur um ganzzahlige Zehnerpotenzen. Folglich ist die Einheit der Steifigkeit: 1 N/m^2 = 10 Dyn/cm^2 = 1,02 · 10^{-5} kg/cm^2 und die Einheit der Viskosität: 1 N sec/m^2 = 10 Dyn sec/cm^2 = 10 Poise.)

Aus Abb. 3 ergibt sich, daß sich das Bitumen mit niedrigem Penetrationsindex bei kurzfristiger Belastung fast rein elastisch verhält und bei längerer Belastungsdauer eine ziemlich starke Variation aufweist, indem das Verhalten bald rein viskos wird (Neigungswinkel 45°). Das Verhalten des geblasenen Bitumens ist verschieden: die Abnahme der Steifigkeit mit zunehmender Belastungsdauer ist weit geringer. Dies wird dadurch verursacht, daß verzögerte elastische Effekte bei diesem Bitumen deutlich hervortreten (1).

Die Kurven der Abb. 3 und 4 sind so gezeichnet, daß sie sich decken, wenn sie in der Richtung der log (Zeit)-Achse verschoben werden; auf diese Weise erzielt man eine gute Übereinstimmung mit den Versuchen. Dies ist eine Schlußfolgerung von höchster Wichtigkeit; denn sie erleichtert die Beschreibung des rheologischen Verhaltens in bedeutendem Maße. Mathematisch läßt sich dies folgendermaßen zum Ausdruck bringen: für jedes Bitumen kann die Zeit- und Temperaturabhängigkeit einfach beschrieben werden; sie setzt sich aus einem Glied, abhängig von log (Zeit) und einem weiteren, das eine Funktion der Temperatur ist, zusammen:

$$S = f\{-\log t/t_0 + \chi(T)\} \qquad [9]$$

Dabei ist t_0 eine Konstante von der Dimension einer Zeit, und f und χ sind empirische Funktionen; t_0, f und χ werden für die zwei Bitumina voneinander verschieden sein.

Standard-Prüfverfahren

Eine solche Beschreibung wäre nicht sehr nützlich, wenn t_0, f und χ für jedes Bitumen einzeln bestimmt werden müßten. Jedoch ist ein befriedigender Anschluß an die Ergebnisse von Standard-Prüfmethoden möglich. Diese Methoden seien hier kurz erwähnt; für weitere Einzelheiten sei auf die Literatur hingewiesen (2).

a) *Penetration*

Die Penetration wird definiert als die Tiefe (in Zehntelmillimetern), über die eine Standardnadel in ein Bitumen bei konstanter Belastung (100 g) in einer vorgeschriebenen Zeit (5 sek.) eindringt. Die D.I.N., die ASTM und das IP haben die Methode unter Nr. 1995 (U 7) bzw. D 5—25 und Nr. 49/46 standardisiert.

b) *Erweichungspunkt Ring und Kugel*

Ein mit Bitumen gefüllter Ring von bestimmten Abmessungen wird mit einer Stahlkugel (3,5 g) belastet. Darauf werden Ring und Kugel in einem Bad erhitzt, und die Temperatur, bei der das Bitumen eine bestimmte Verformung erfährt, wird als der Erweichungspunkt «Ring und Kugel» (R. u. K.) angegeben. Die D.I.N., die ASTM und das IP haben die Methode unter Nr. 1995 (U 7) bzw. Nr. D 36—26 und Nr. 58/82 standardisiert. In dieser Abhandlung wird die D.I.N.- oder die ASTM-Methode herangezogen, die sich dadurch von der IP-Methode unterscheiden, daß im Bade nicht gerührt wird. Die mit der IP-Methode er-

mittelten Werte des Erweichungspunktes R. u. K. sind um 1,6° niedriger (3). (In dieser Arbeit werden die Temperaturen immer in Grad Celsius angegeben.)

4) *Penetrationsindex (P. I.)*

Dies ist kein Prüfverfahren, sondern eine Kennziffer, die Pfeiffer und van Doormaal (4) zur Kennzeichnung der Temperaturempfindlichkeit der Penetration eines Bitumens einführten.

Wird der Logarithmus der Penetration in Abhängigkeit der Temperatur T in ein Koordinatensystem eingetragen, so ergibt dies nahezu eine Gerade. Das führt zum Gedanken, daß die Neigung dieser Geraden als eine Empfindlichkeitskennziffer verwendet werden kann. Dazu wären für jedes Bitumen zwei Penetrationsversuche bei zwei Temperaturen erforderlich. Wird jedoch die Gerade nach der Temperatur des Erweichungspunktes R. u. K. extrapoliert, so ergibt sich eine Penetration von etwa 800. Infolgedessen kann der P.I. aus einer Penetration und dem Erweichungspunkt R. u. K. berechnet werden, wobei die Neigung der Penetrationslinie sich aus der Formel:

$$\frac{\log 800 - \log \text{Penetration}}{T_{R.u.K} - T} \qquad [10]$$

ergibt, und T sich auf die Temperatur in °C bezieht, bei der der Penetrationsversuch durchgeführt wird.

Der Penetrationsindex (P.I.) von Pfeiffer und van Doormaal ist dieser Neigung nicht direkt proportional; die Beziehung zwischen den beiden gibt die Formel:

$$\frac{\log 800 - \log \text{Penetration}}{T_{R.u.K} - T} = \frac{20 - P.I.}{10 + P.I.} \cdot \frac{1}{50} \qquad [11]$$

Diese Beziehung, die vielleicht ungewöhnlich erscheint, wurde aus historischen Gründen gewählt, unter anderem weil ein mexikanisches Bitumen mit einer Penetration von 200 bei 25° einen P.I. gleich Null aufweist.

Wie aus [11] hervorgeht, hat ein Bitumen mit einer völlig temperaturunabhängigen Penetration einen P.I. gleich + 20, während als Gegenbeispiel ein Bitumen mit einer unendlichen Temperaturempfindlichkeit einen P.I. von — 10 aufweisen müßte.

Diese Extreme kommen in der Praxis nicht vor; der P.I. von Bitumen wechselt von — 2,6 bis + 8. Je niedriger der P.I., desto größer die Temperaturempfindlichkeit.

Der Penetrationsindex läßt sich leicht aus dem Nomogramm der Abb. 5 ablesen. Wie aus diesem Nomogramm und auch aus Gl. [11] ersichtlich, verlangt die Bestimmung des P.I. bloß einen Penetrationswert sowie den Unterschied zwischen der Temperatur, bei der die Penetration bestimmt wird, und der Temperatur des Erweichungspunktes R. u. K. Folglich wird die Wahl der Versuchstemperatur dem Untersucher überlassen. Dies würde keine Schwierigkeiten verursachen, wenn die Ring-und-Kugel-Temperatur immer einer Penetration von genau 800 entspräche; der Penetrationswert bei der Ring-und-Kugel-Temperatur kann jedoch zwischen 600 und 1000 schwanken. Daher ist der von uns angegebene Penetrationsindex immer der aus der Ring-und-Kugel-Temperatur und der Penetration bei 25° bestimmte Index. Nur wenn es sich um harte Bitumina (Penetration < 10 bei 25°) handelt, werden wir statt dessen die Penetration bei 40° verwenden. Im allgemeinen jedoch differiert der bei anderen Temperaturen bestimmte P.I. nicht wesentlich mit dem oben definierten.

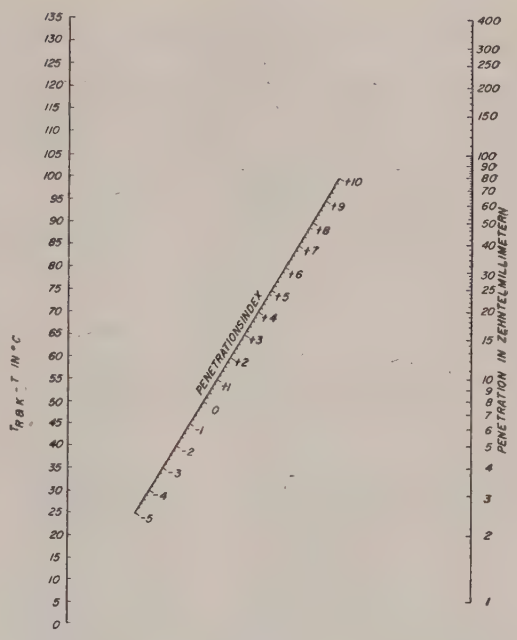


Abb. 5. Nomogramm für die Bestimmung des P. I.

Es gibt nun eine enge Beziehung zwischen dem P. I. und dem rheologischen Typ des Bitumens (1, 2), und dies ist die eigentliche Bedeutung dieser Indexziffer, wie unten gezeigt wird.

Darstellung der Ergebnisse

Eine große Anzahl Bitumina wurde gemessen. Die Größen der Standard-Prüfversuche sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die mit diesen Bitumina erhaltenen Versuchsergebnisse können in gleicher Weise wie in Abb. 3 und 4 dargestellt werden, was eine große Anzahl von Diagrammen erforderlich macht. Für die Praxis genügt eine solche Darstellungsweise jedoch nicht. Genaues und schnelles Interpolieren für andere Temperaturen und Belastungszeiten als für die angegebenen ist nicht möglich. Außerdem ist es sehr schwierig, aus solchen Zahlen die Ergebnisse für zwischen den gemessenen Typen liegende Bitumina oder den Einfluß von geringeren Unterschieden in Härte und P. I. abzuschätzen. Es ist daher notwendig, die Beziehungen zwischen allen betreffenden Variablen in einer leicht zugänglichen Form zur Verfügung zu haben. Aus dem Obigen wird es klar sein, daß auch die einfachste Darstellung zur Bestimmung des Steifigkeitswertes noch vierer Variablen bedarf, und zwar: 1. Härte des Bitumens, 2. rheologischer Typ des Bitumens, 3. Temperatur, 4. Belastungsdauer oder Frequenz.

Tabelle 1

Für die Konstruktion des Nomogramms verwendete Bitumina

Probe Nr.	P.I.	Temp. R.u.K. °C	Herstellungsverfahren	Ursprung des Rohstoffes
1	— 2,3	66	Destillieren	Indonesien
2	— 2,6	64	Destillieren	Indonesien
3	— 2,6	46[5]	Destillieren	Indonesien
4	— 0,9	52	Destillieren	Mittlerer Osten
5	— 0,7	51	„Semi-blowing" (Halbblasen)	Mittlerer Osten
6	— 0,6	51	Destillieren	Südamerika
7	— 0,4	64[5]	Destillieren	Mittlerer Osten
8	— 0,2	66[5]	Destillieren	Südamerika
9	— 0,2	61[5]	Destillieren	Südamerika
10	+ 2,0	142	Fällen	Mittlerer Osten
11	+ 2,1	89	Blasen	Südamerika
12	+ 3,3	84	Blasen	Mittlerer Osten
13	+ 4,2	98	Blasen	Südamerika
14	+ 4,3	86	Blasen	Südamerika
15	+ 4,9	110	Blasen	Südamerika
16	+ 5,3	119[5]	Blasen	Südamerika
17	+ 5,3	116	Blasen	Mittlerer Osten
18	+ 5,5	118[5]	Blasen	Südamerika
19	+ 6,3	137[5]	Blasen	Südamerika
20	+ 0,5	74	Destillieren	Südamerika
21	— 1,0	39	Destillieren	Südamerika
28	— 0,1	41	Destillieren	Südamerika
29	+ 0,6	41[5]	Destillieren	Mexiko
30	+ 0,6	39	Destillieren	—
31	— 1,0	49	Destillieren	Kalifornien
32	+ 0,2	56[5]	Destillieren	Mexiko
33	+ 1,0	43	Destillieren	Südamerika
34	— 1,8	48[5]	"Semi-blowing" (Halbblasen)	Indonesien
35	— 1,6	47[5]	"Semi-blowing" (Halbblasen)	Kalifornien
36	— 1,4	51	thermisches Kracken	—
37	— 1,1	38	Destillieren	Südamerika
38	— 1,1	84[5]	thermisches Kracken	Kalifornien
39	+ 2,2	59	Blasen	Gemischtbasisch
40	+ 3,2	68	Blasen	Gemischtbasisch
41	— 0,7	62[5]	Mischen	Gemischtbasisch
43	— 0,5	65	Mischen	Gemischtbasisch
44	— 0,3[5]	55	Destillieren	Südamerika
45	— 0,3	55	Destillieren	Südamerika
46	+ 0,8	58	Mischen	Mexiko
47	+ 1,4	66	Mischen	Gemischtbasisch

Aus dem vorhergehenden Abschnitt erhellt, daß, wenn der Logarithmus der Penetration eines Bitumens in Abhängigkeit von der Differenz der Ring-und-Kugel-Temperatur und der Versuchstemperatur eingetragen wird, die Linien für verschiedene Bitumina mit gleichem P. I. sich decken.

Es erscheint daher der Mühe wert, die Steifigkeitskurven in Abhängigkeit von $T_{R.u.K} - T_{Vers.}$ aufzutragen. Abb. 6 und 7 zeigen dies für eine Frequenz von 200 Hz bzw. eine Belastungsdauer von 1000 Sec. Es stellt sich dann heraus, daß die Kurven für Bitumina mit gleichem P. I., aber mit verschiedenen Werten des Erweichungspunktes R. u. K. sich decken.

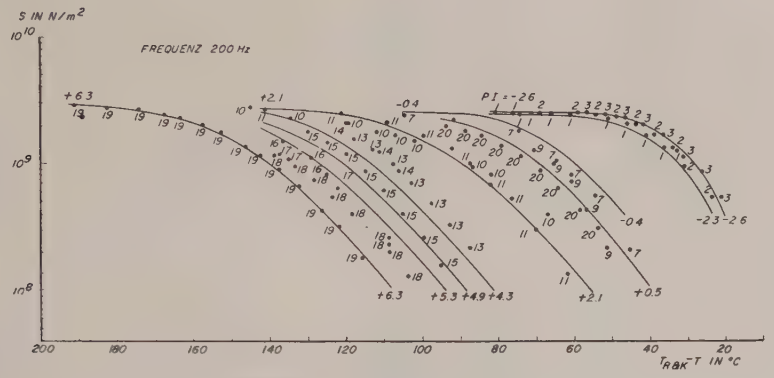
Vergleiche z. B. in Abb. 6 die Ergebnisse der Bitumina 1, 2, und 3, die alle etwa den gleichen P.I. (— 2,3 bis — 2,6), aber Ring-und-Kugel-Temperaturen von 66°, 54° und 46,5° haben, sowie die der Bitumina 13 und 14 mit P.I. + 4,2 bzw. 4,3 und Erweichungspunkten R. u. K. von 98° bzw. 86°. Die experimentellen Punkte für Nr. 10 und 11 (P.I. + 2,0 bzw. + 2,1 und Erweichungspunkt R. u. K. 142° bzw. 89°) weisen ebenfalls geringe Unterschiede auf, obwohl das härtere Bitumen weniger temperaturempfindlich erscheint. Die Ergebnisse in Abb. 7 bei der viel längeren Belastungsdauer von 1000 Sek. deuten in die gleiche Richtung; siehe die Bitumina Nr. 6, 7 und 9.

Nehmen wir dies als allgemeine Regel an, dann läßt sich G. [9] in folgender Form schreiben:

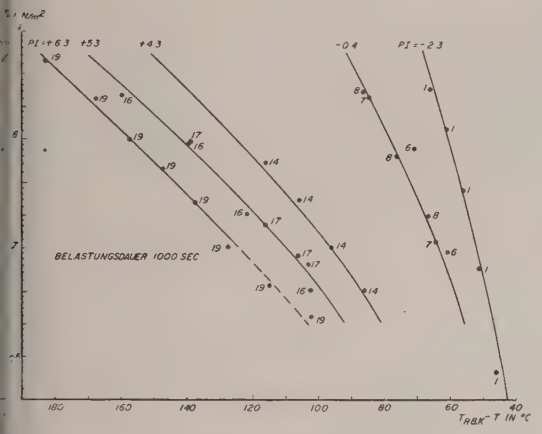
$$S = f\{-\log t/t_o + c \cdot \Psi(T_{R.u.K} - T)\}. \quad [12]$$

Die Temperaturfunktion ist hierbei durch eine Funktion von $T_{R\ u.\ K} - T$ ersetzt. Die Konstanten t_o und c und die experimentellen Funktionen f und Ψ müssen noch bestimmt werden, aber werden nur von rheologischen Charakter des Bitumens abhängig sein; denn die unter Ziffer 1 erwähnte Härte des Bitumens wird durch $T_{R.\ u.\ K}$ völlig charakterisiert, und auch die unter 3 und 4 definierten Größen sind berücksichtigt. Eine Beziehung vom Typ der [Gl. 12] hat den Vorteil, daß sie sich mittels eines Nomogramms darstellen läßt. Letzteres besteht aus drei Parallelen, auf denen geeignete Maßstäbe für t, $(T_{R.\ u.\ K} - T)$ und S in solcher Weise angegeben sind, daß ein Satz von Werten für die Variablen, die der Gl. [12] entsprechen, auf eine die Parallelen kreuzende Gerade fallen.

Trotzdem würde eine solche Darstellung für jeden rheologischen Typ verschiedene Nomogramme erfordern. Glücklicherweise aber stellt es sich heraus, daß für alle Bitumentypen die gleiche Funktion Ψ verwendet werden kann, wenn man geeignete Werte der „Konstanten" c wählt. Es wurde nachgewiesen, daß c nur eine Funktion des P. I. (des rheologischen Typus) ist; die Funktion f ist ebenfalls vom P. I. abhängig. Dies bedeutet, daß für alle Bitumina die gleichen Maßstäbe für t und $(T_{R.\ u.\ K} - T)$ verwendet werden können; der S-Maßstab jedoch liegt in verschiedenen Abständen von den anderen Achsen und hat eine ver-



b. 6. Aus Schwingungsversuchen ermittelte Steifigkeitswerte von verschiedenen Bitumina als Funktion der Temperatur. Die Zahlen entsprechen denen der Tabelle 1



bb. 7. Aus statischen Biegeversuchen ermittelte eifigkeitswerte von verschiedenen Bitumina als nktion der Temperatur. Die Zahlen entsprechen denen der Tabelle 1

hiedene Maßeinteilung je nach dem rheogischen Typ (Penetrationsindex) des Bimens.

Ein solches Nomogramm ist das der bb. 8, aus dem der S-Wert sich leicht absen läßt. Das Verfahren wird in der Abildung erläutert.

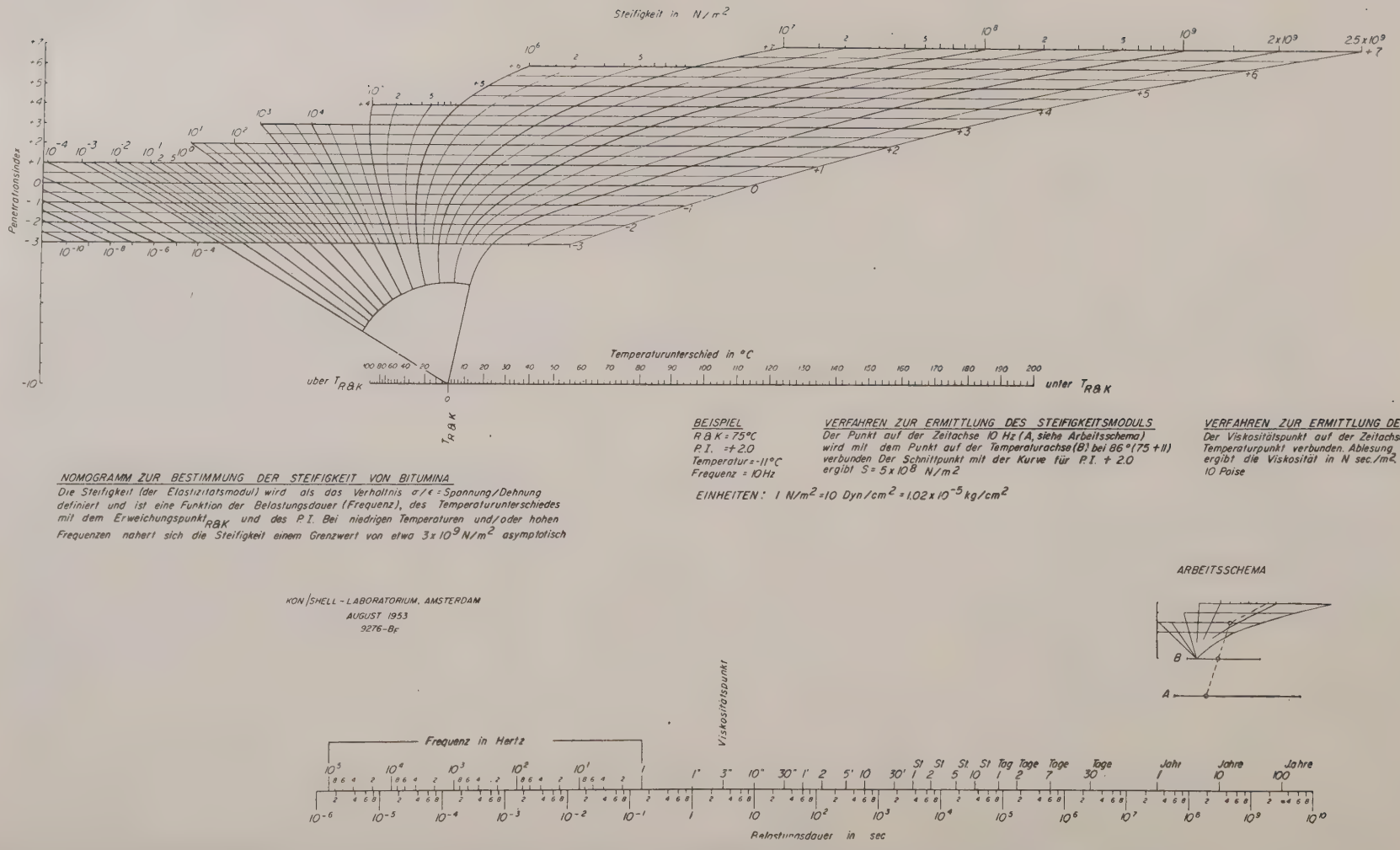
Die Übereinstimmung zwischen Nomorammwerten und Versuchsergebnissen eht aus Abb. 6 und 7 hervor, deren Kurven aus dem Nomogramm abgeleitet wurden. In manchen Fällen sind die Abweihungen von der Größenordnung der Meßenauigkeit, was sich nicht nur auf die Betimmung des S-Wertes, sondern auch auf as Ring-und-Kugel-Verfahren bezieht. Die ynamischen Messungen haben weit größere enauigkeit als die statischen, d. h. eine enauigkeit von etwa 6%. Jedoch weist ie Kurve für P. I. + 4,3 in Abb. 6 im Geiet der hohen S-Werte größere Unterchiede mit den Messungen auf. In Abb. 7 ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Nomogramm und Versuch, auch für die Ergebnisse des Bitumens mit P. I. + 4,3.

Da dem Nomogramm eine endliche Zahl Versuche zugrunde gelegt wurde, ist es möglich, es so zu zeichnen, daß eine bessere Übereinstimmung mit den zur Verfügung stehenden Versuchsergebnissen erzielt wird, auch für die dynamischen Messungen bei P. I. 4,3. Das Nomogramm wäre dann weniger systematisch, und unregelmäßige Kurven würden vorkommen. Jedoch werden nur flache Kurven für konstanten S-Wert gezogen, und wellige Linien werden fortgelassen. Auch der Abstand zwischen der P. I.-Linie und der Temperaturachse ist eine einfache — in diesem Falle lineare — Funktion des P. I. In dieser Weise wurde versucht, ein Nomogramm mit Durchschnittswerten zu erzielen, wobei kleinere Schwankungen ausgeschlossen wurden.

Inwiefern das Nomogramm mit Versuchen im Steifigkeitsgebiet von 1 bis 10^7 N/m² übereinstimmt, wird in anderer Weise in Abb. 9 und 10 gezeigt.

Diese Ergebnisse wurden durch Messungen mit Viskosimetern mit rotierendem Zylinder in einem Belastungszeitgebiet von 1 bis 10 000 Sekunden bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Da es sich hier um einen Scherversuch handelt, wird S_G gemessen. Das Material kann in diesem Steifigkeitsgebiet als nichtzusammendrückbar betrachtet werden ($S_E = 3\ S_G$, siehe Gl. [8]).

Die in diesem Gebiete zur Verfügung stehenden Ergebnisse lassen sich, auf Grund ihrer Anzahl, nicht leicht in ähnlicher Weise wie in den Abb. 6 und 7 darstellen. Die experimentellen Werte von S_E werden daher in Abhängigkeit von der Steifigkeit



NOMOGRAMM ZUR BESTIMMUNG DER STEIFIGKEIT VON BITUMINA

Die Steifigkeit (der Elastizitätsmodul) wird als das Verhältnis σ/ϵ = Spannung/Dehnung definiert und ist eine Funktion der Belastungsdauer (Frequenz), des Temperaturunterschiedes mit dem Erweichungspunkt $T_{R\&K}$ und des P.I. Bei niedrigen Temperaturen und/oder hohen Frequenzen nähert sich die Steifigkeit einem Grenzwert von etwa 3×10^9 N/m² asymptotisch

BEISPIEL

R & K = 75°C
P.I. = +2.0
Temperatur = -11°C
Frequenz = 10 Hz

VERFAHREN ZUR ERMITTLUNG DES STEIFIGKEITSMODULS

Der Punkt auf der Zeitachse 10 Hz (A, siehe Arbeitsschema) wird mit dem Punkt auf der Temperaturachse (B) bei 86°(75 + 11) verbunden. Der Schnittpunkt mit der Kurve für P.I. + 2.0 ergibt $S = 5 \times 10^8$ N/m²

VERFAHREN ZUR ERMITTLUNG DER VISKOSITÄT

Der Viskositätspunkt auf der Zeitachse wird mit dem Temperaturpunkt verbunden. Ablesung der Zahlen ergibt die Viskosität in N sec./m². 1 Nsec/m² = 10 Poise

EINHEITEN: $1\ N/m^2 = 10\ Dyn/cm^2 = 1{,}02 \times 10^{-5}\ kg/cm^2$

KON/SHELL - LABORATORIUM, AMSTERDAM
AUGUST 1953
9276-Be

Abbildung 8

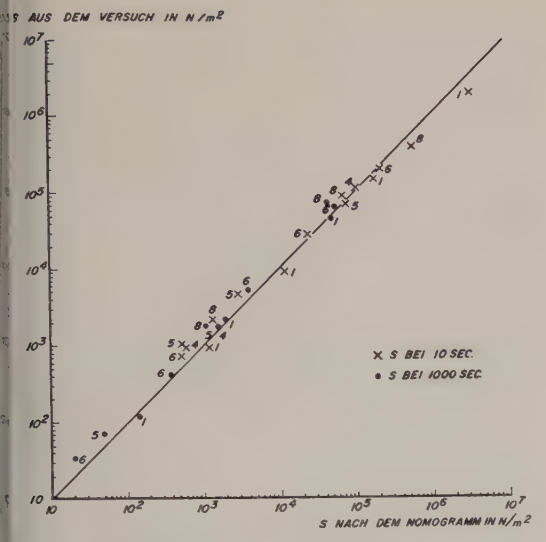


Abb. 9. Mit Hilfe eines Couette-Viskosimeters gemessene Steifigkeitswerte von verschiedenen Bitumina im Vergleich zu den entsprechenden Nomogrammablesungen. Die Zahlen entsprechen denen der Tabelle 1

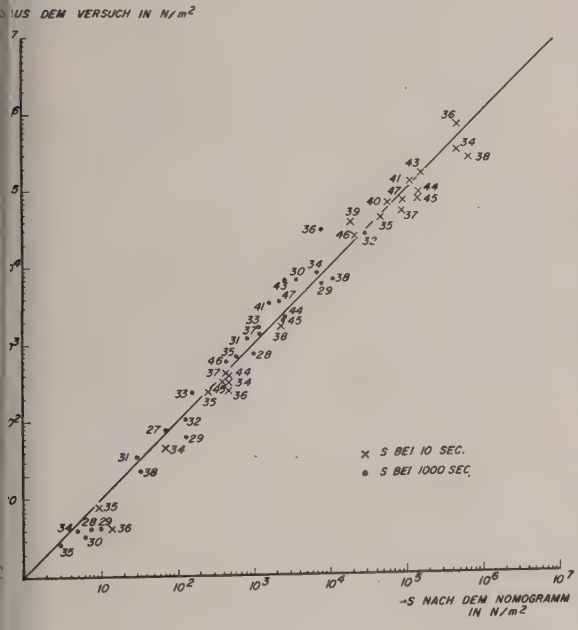


Abb. 10. Mit Hilfe eines Couette-Viskosimeters gemessene Steifigkeitswerte von verschiedenen Bitumina im Vergleich zu den entsprechenden Nomogrammablesungen. Die Zahlen entsprechen denen der Tabelle 1

eingetragen, wie diese aus dem Nomogramm abgelesen wird. Für jede Meßtemperatur wurden nur zwei Punkte eingetragen, und zwar für 10 und 1000 Sekunden.

Es ist ersichtlich, daß die Punkte auf einer Geraden liegen, wie sie es auch sollten. Es gibt zwar eine deutliche Streuung, aber die Abweichungen sind nicht eine Funktion der Härte oder des P. I. Selten sind sie größer als ein Faktor 2.

Bei der Beurteilung dieser Abweichungen muß man bedenken, daß sie im Vergleich zu den ungeheuren Schwankungen der Steifigkeit bei Änderung der Temperatur gering sind; eine Abweichung von einem Faktor 2 ist daher unwichtig. Tatsächlich entspricht sie einem Temperaturunterschied von 2° in diesem Gebiet; diese Genauigkeit ist größer als die, mit der der Ingenieur in einem Beispiel für die Praxis die Temperaturgrenzen angeben kann.

Zweitens verursacht die Genauigkeit, mit der die Ring-und-Kugel-Temperatur und der P. I. bestimmt werden können, Abweichungen von der gleichen Größenordnung. In diesem Zusammenhang muß bemerkt werden, daß keine speziellen Maßnahmen getroffen wurden, um außerordentlich genaue Werte der Ring-und-Kugel-Temperatur und des P. I. der Bitumina zu ermitteln. Es wurden normale Standardversuchsergebnisse der Partien, denen Proben entnommen wurden, verwendet.

Bisher wurden nur Daten für Temperaturen unter der Ring-und-Kugel-Temperatur diskutiert. Nomographische Darstellung ist, bis zu einem P. I. + 1, auch möglich bei Temperaturen über dem Erweichungspunkt R. u. K. Bei dieser Temperatur verhalten sich alle Bitumina mit einem P. I. < + 1 rein viskos und es können für die Versuche Kapillarviskosimeter verwendet werden. Bei den normalen Standard-Prüfverfahren werden diese Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Aus diesen Ergebnissen wurde die Temperatur, bei der die Viskosität 20 N sek/m² (200 Poise) beträgt, abgeleitet. Diese Temperatur (oder besser, dieser Temperaturunterschied mit dem Erweichungspunkt R u. K) wird in Abhängigkeit, der aus dem Nomogramm für die betreffende Viskosität abgelesenen Temperatur eingetragen (siehe nächsten Abschnitt). Das Ergebnis zeigt Abb. 11. Es ist daraus ersichtlich, daß zwar Abweichungen auftreten, daß es aber eine deutliche Beziehung gibt. Die maximale Abweichung beträgt 5°, was mit einem Höchstwert von einem Faktor 2 in der Steifigkeit übereinstimmt, wie sich leicht aus dem Nomogramm ableiten läßt.

Abschließend kann gesagt werden, daß das Nomogramm im Temperaturgebiet von etwa 100° bis über 200° unter dem Erwei-

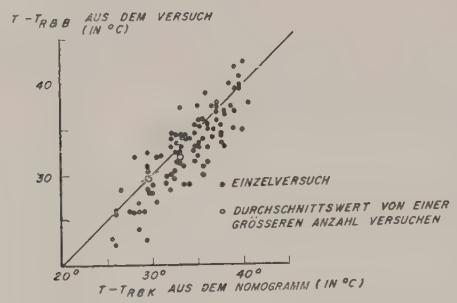


Abb. 11. Temperatur über dem Erweichungspunkt R u. K, bei der die mit Hilfe eines Kapillarviskosimeters gemessene Viskosität 20 N sec/m² (200 Poise) beträgt, im Vergleich zur Nomogrammablesung. P. I.-Werte der Bitumina von — 2,5 bis + 2,0

chungspunkt R u. K eine gute Korrelation gibt, mit einer Genauigkeit von einem Faktor 2 in der Steifigkeit oder von einigen Graden in der Temperatur und oft besser. Dies umfaßt das ganze Gebiet, das für uns von Wichtigkeit ist.

Extreme im Nomogramm

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, sind in bestimmten Gebieten die Kurven der konstanten Temperatur Geraden mit einer Neigung von 1 : 1, was ein rein newtonsches Verhalten bedeutet.

Ein solches Verhalten kommt im Nomogramm zum Ausdruck, indem die Kurven für konstanten S-Wert und eine horizontale P. I.-Linie sich in regelmäßigen Abständen schneiden. Diese Abstände entsprechen denen auf der Zeit-Achse. Ein Beispiel erklärt dies am besten. Nehmen wir ein Bitumen mit P. I. — 1,0 bei einer Temperatur von 10 ° über dem Erweichungspunkt R u. K.:

für $t =$ 1 sec $S = 10^3$ N/m²
$t =$ 10 sec $S = 10^2$ N/m²
$t =$ 100 sec $S = 10$ N/m²

Das Bitumen verhält sich also wie eine rein viskose Flüssigkeit. In diesem Steifigkeitsgebiet gilt die Beziehung [4]. Mit anderen Worten: wenn die Belastungsdauer $t = 3$ sec beträgt, ist im entsprechenden Einheitensystem die Viskosität η der Steifigkeit numerisch gleich. Daraus ergibt sich eine einfache Regel für die Bestimmung der Viskosität eines Bitumens bei einer bestimmten Temperatur aus dem Nomogramm: Der Zeitachsenpunkt bei 3 sec wird mit dem Punkt des Temperaturunterschiedes mit dem Erweichungspunkt R u. K auf der Zeit-Achse verbunden. Der Schnittpunkt dieser Verbindungslinie mit der entsprechenden P. I.-Linie ergibt η i N sec/m². Um die Ergebnisse in Poisen au zudrücken, werden sie mit 10 multiplizier weil 1 N sec/m² = 10 Dyn sec/cm² = 10 Pois

Es muß betont werden, daß dieses Ve fahren nur dann gestattet ist, wenn da Verhalten im betrachteten Gebiet wirklic viskos ist, d. h. nur wenn der Steifigkeit wert links unten im Nomogramm liegt. E ist auch nicht gestattet, bei dem Zei achsenpunkt 3×10^{-1} sec oder 3×10 sec anzufangen, um das Ergebnis gleich i Poisen bzw. Centipoisen zu ermitteln, we dann die Möglichkeit, daß die Ablesung i den nichtviskosen Teil des Nomogramm fällt, zu groß ist.

Ein weiteres Extrem im Nomogramm folgt aus der Tatsache, daß sich bei nied rigen Temperaturen die Steifigkeit jede Bitumens einer Grenze von etwa 3×1 N/m² asymptotisch nähert. Dies bedeutet daß die S-Kurve für diesen Wert mit de P. I.-Linien einen unendlich fernen Schnitt punkt hat. Bei diesen Temperaturen wir die Steifigkeit auch von der Frequenz un abhängig, und folglich decken sich die Kur ven für den Grenzwert 3×10^9 N/m² un der rechte Teil der Temperatur-Achse.

Wir können nun auch die Frage beant worten, warum alle Kurven für konstante S-Wert sich im Punkte der Ring-und Kugel-Temperatur schneiden. Für ein the oretisches Bitumen mit einem P. I. = — 1 decken sich auch die P. I.-Linie und die Tem peratur-Achse. Folglich weist ein solche Bitumen, wie es auch sollte, bei allen Tem peraturen über der Ring-und-Kugel-Tem peratur, unabhängig von der Belastungs dauer, eine Steifigkeit von 3×10^9 N/m² auf Bei letzterer Temperatur schmilzt das Bitu men, und S sinkt plötzlich zu Null. Diese Nullwert wird vom linken Teil der Tempera turlinie dargestellt, und dies ist nur möglich wenn sich alle S-Kurven im Punkt de Ring-und-Kugel-Temperatur schneiden Die Erkennung dieser Tatsache hat die Konstruktion des Nomogramms sehr er leichtert.

Gültigkeit des Nomogramms

Im wesentlichen bietet das Nomogramm bloß eine bequeme Methode zur Darstellung einer großen Anzahl von experimentellen Ergebnissen und es hat den Zweck, diese Ergebnisse, leicht zugänglich für den praktischen Gebrauch zu machen. Daher zeigt das Nomogramm nicht das Verhalten eines bestimmten Bitumens, son-

lern nur das Durchschnittsverhalten eines bestimmten Härtegrades. Wenn eine größere Menge Daten, als hier verwendet wurde, zur Verfügung kommt, könnten kleinere Änderungen im Nomogramm erforderlich sein. Einen theoretischen Hintergrund gibt es nicht: alle Beziehungen wurden empirisch abgeleitet. Man könnte z. B. zur Folgerung geneigt sein, daß die Ring-und-Kugel-Temperatur eine „Temperatur gleicher Viskosität" ist. Wie jedoch aus dem Nomogramm abgeleitet werden kann, ist das nicht der Fall. Die Steifigkeit bei der Ring-und-Kugel-Temperatur ist im allgemeinen vom Penetrationsindex abhängig. Nur bei einer einzigen Belastungsdauer (0,4 sec) ist die Steifigkeit unabhängig vom Penetrationsindex (siehe auch unten).

Das Nomogramm zeigt deutlich, daß sich mit Hilfe von zwei Größen — Ring-und-Kugel-Temperatur für die Härte und P. I. für den rheologischen Typ — das ganze verwickelte Verhalten eines Bitumens bestimmen läßt. Es wird daher klar sein, daß man das Nomogramm nicht benutzen, kann um das Verhalten von sehr paraffinösen Bitumina vorher zu sagen, weil es bekannt ist, daß besonders bei weichen Bitumina die Ring-und-Kugel-Temperatur von der Anwesenheit von Paraffin in erheblichem Maße beeinflußt wird. Die für die hier beschriebene Arbeit verwendeten Bitumina entsprechen alle der Spezifikation D.I.N. 1995 (Prüfverfahren U 11), die einen Höchstparaffingehalt von 2% gestatten. Die Paraffingehalte der Bitumina wechselten von 0,4 bis 1,9%, was anscheinend nicht zu meßbaren Steifigkeitsunterschieden führt.

Das Nomogramm gibt die *S*-Werte für „geringe Spannungen". Der Einfluß der Schubspannung bei einem geblasenen Bitumen wird in Abb. 12 gezeigt. Ob die Nichtlinearität zum Ausdruck kommt, hängt nicht nur von der Schubspannung, sondern auch von der Belastungsdauer ab.

In diesem Fall ist der Einfluß der Schubspannung ziemlich groß; jedoch kann das entsprechende Steifigkeitsgebiet für diesen P. I. nicht aus dem Nomogramm abgelesen werden. Bei zunehmendem P. I. wird das Gebiet, in dem die Steifigkeit ermittelt werden kann, kleiner. Das liegt nicht am Mangel an Daten; nicht nur sind die experimentellen Ergebnisse abhängig von der Beanspruchung, sondern sie weisen auch große Unterschiede zwischen Bitumina von verschiedenem Ursprung, auf und folglich hat hier das Prinzip, das dem Nomogramm zugrunde gelegt wurde (kein Einfluß des Ursprungs, soweit dieser Einfluß nicht im P. I. zum Ausdruck kommt), keine Gültigkeit mehr. Kurz, der linke Oberteil des Nomogramms bleibt blanko wegen der in diesem Gebiete hervortretenden Struktureffekte. Die aus dem Grenzgebiet dieses blanko-Teiles abgeleiteten Werte werden daher weniger genau sein als die aus den weiter nach innen gelegenen Gebieten abgelesenen.

Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß

In einem Versuch, der zum ersten Mal von Fraaß beschrieben wurde und der unter Nr. D.I.N. 1995 (U 6) standardisiert wor-

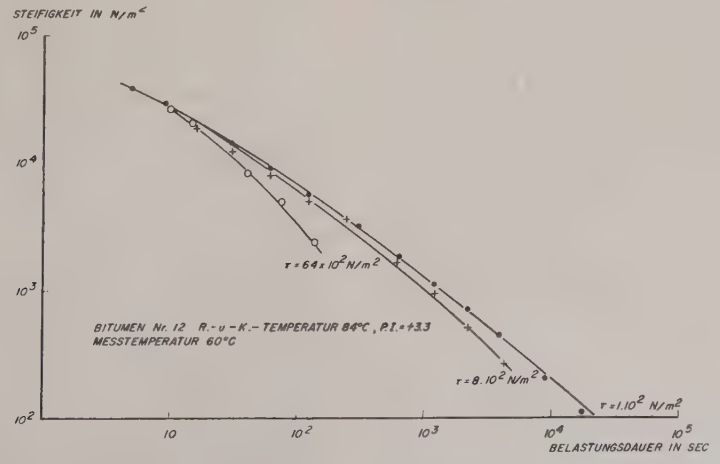


Abb. 12. Steifigkeit eines geblasenen Bitumens als Funktion der Belastungsdauer bei verschiedenen Schubspannungswerten

den ist (ebenfalls IP Nr. 80/53), wird ein Standard-Stahlplättchen mit einer dünnen Bitumenschicht (0,05 cm) überzogen und wiederholt in bestimmter Weise während einer bestimmten Zeit (11 sec.) gebogen und wieder entlastet. Das Bitumen befindet sich in einem Bad, dessen Temperatur mit einer bestimmten Geschwindigkeit erniedrigt wird. Die Temperatur, bei der Risse im Bitumen erscheinen, wird als der Brechpunkt nach Fraaß angegeben.

Eine eingehende Analyse des Versuches zu geben, ist an dieser Stelle nicht möglich, aber eine Berechnung auf Grund der bekannten elastischen Theorie eines gebogenen Balkens zeigt, daß die höchste Dehnung in der Bitumenschicht, die unter den Versuchsbedingungen erreicht wird, 1,64% beträgt (siehe auch 8). Dies wurde bestätigt, indem die Krümmung des Stahlplättchens mittels einer optischen Methode gemessen wurde, wobei für die Höchstdehnung im Bitumen 1,60% ermittelt wurde. Zur Berechnung des Brechpunktes braucht man nicht nur die Steifigkeit des Bitumens, sondern auch seine Bruchfestigkeit.

Eine genaue Beschreibung der Bruch-eigenschaften von Bitumina fällt außer den Rahmen dieser Verhandlung, aber einige vom Verfasser ermittelte Ergebnisse, die in Abb. 13 dargestellt sind, dürften einen allgemeinen Eindruck der Bruchfestigkeit geben.

Die Ergebnisse (Abb. 13) wurden ermittelt, indem eine konstante Zugspannung an Bitumenstreifen angelegt und der Moment, in dem Bruch auftritt, bestimmt wurde. Um die Spannung bei großen Dehnungen konstant zu erhalten, wurde der bekannte von Andrade beschriebene Apparat verwendet; dieser gestattet eine konstante Beanspruchung, indem die aktiv Last in gleichem Maße herabgesetzt wird in dem die Oberfläche des Querschnitts de Prüflings abnimmt.

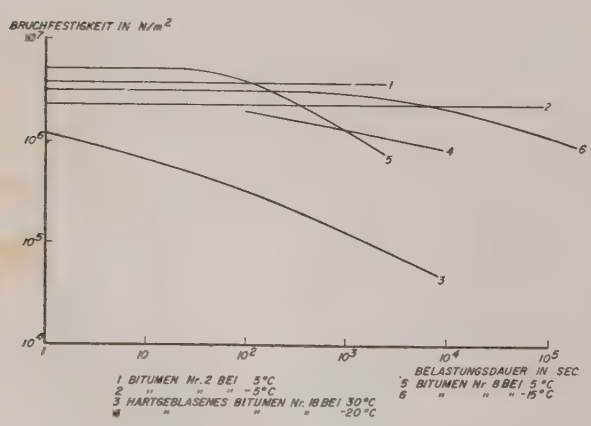


Abb. 13. Bruchfestigkeit von Bitumina

Die Bruchfestigkeit hängt sowohl vo der Temperatur als von der Belastungs dauer ab. Bei genügend niedrigen Tempera turen und bei nicht zu langer Belastungs dauer zeigen die Bitumina die gleiche ungefähr maximale Bruchfestigkeit, di von der Größenordnung von 3×10 N/m^2 (30×10^6 Dyn/cm²) ist. Die Fraaß Temperaturen und die Belastungsdauer sind von einer derartigen Größenordnung, da die Bruchfestigkeit diesen Höchstwert hat

Diese Ergebnisse werden größtenteil durch die von Lethersich (6), Eriksso (7) und neuerdings von Rigden und Le (8) ermittelten Resultate bestätigt.

Die letztgenannten Untersucher weise darauf hin, daß diese hohen Werte de Bruchfestigkeit nur für den normalen Zug versuch gelten, bei dem es keine seitlich Spannung gibt. Wenn auch an den Seite eine Spannung anliegt, werden niedrige Werte gefunden, und die Ergebnisse vo Rigden und Lee weisen darauf hin, da das Auftreten von Bruch von der hydro statischen Zugspannung bedingt wird. Di entsprechende hydrostatische Spannung ist daher $1/3 \times 3 \times 10^6 = 10^5$ N/m².

Im Spannungssystem an der Oberseit der Bitumenschicht auf dem Fraaß Plättchen gelten die folgenden allgemeine Formeln für ein nichtzusammendrück bares Material:

$$\sigma_1 - p = \frac{2}{3} E \varepsilon_1,$$

$$\sigma_2 - p = \frac{2}{3} E \varepsilon_2, \qquad [13]$$

$$\sigma_3 - p = \frac{2}{3} E \varepsilon_3,$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0, \qquad [14]$$

E ist der Elastizitätsmodul nach Young p (die hydrostatische Spannung) $= \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$, und σ und ε bezeichne Spannung bzw. Dehnung.

Wenn mit 1 die Richtung dem Bogen de Fraaß-Plättchens entlang bezeichnet wird mit 2 die senkrecht auf dem Plättche stehende Richtung und mit 3 die Quer richtung, so ist $\sigma_2 = 0$ und $\varepsilon_3 = 0$.

Einsetzen dieser Werte in Gl. [13] und [14] ergibt:

$$\sigma_1 = 2p. \qquad [15]$$

und die erste Gleichung [13] wird:

$$p = \frac{2}{3} E \varepsilon_1. \qquad [16]$$

Nehmen wir an, daß spröder Bruch bei einer hydrostatischen Spannung p = über 10^6 N/m^2 auftritt, so finden wir aus [16], daß für Bruch die Steifigkeit:

$$S > \frac{3p}{2\varepsilon_1} = \frac{2}{3} \times \frac{10^6}{0{,}016} = 0{,}94 \times 10^8 \text{ N/m}^2,$$

sein muß, wobei S an der Stelle von E steht.

Da alle Bitumina ungefähr die gleiche Bruchfestigkeit haben, sollte daher die Fraaß-Temperatur eine „Temperatur der gleichen Steifigkeit" sein, die einer Steifigkeit von etwa 10^8 N/m² bei 11 sec entspricht.

Aus dem Nomogramm folgt, daß es nur vom P. I. und $T_{R.u.K.} - T$ abhängt, ob diese Steifigkeit erreicht wird. Folglich müßten alle Bitumina mit gleichem P. I. den gleichen Unterschied zwischen Ring-und-Kugel- und Fraaß-Temperatur aufweisen. Der Zusammenhang läßt sich leicht im Nomogramm nachprüfen, wenn der Punkt auf der Zeit-Achse bei 11 sec mit der Steifigkeitskurve von 10^8 N/m² verbunden wird. Die Schnittpunkte mit der Temperaturlinie ergeben $T_{R.u.K.} - T$ Fraaß.

Inwieweit sich dieser Zusammenhang bestätigt, ist ersichtlich aus Abb. 14, die die Ergebnisse einer großen Anzahl Bitumina enthält. Im P. I.-Gebiet von -1 bis $+2$ standen so viele Ergebnisse zur Verfügung, daß Durchschnittswerte und keine einzelnen Zahlen aufgenommen wurden. Diese entsprechen vielen Ergebnissen, die mit Bitumina vom gleichen Härtegrad ermittelt wurden.

Aus Abb. 14 geht hervor, daß die beste Übereinstimmung mit den Ablesungen des Nomogramms erzielt wird, wenn man einen S-Wert von $1{,}1 \times 10^8$ N/m² statt $0{,}94 \times 10^8$ N/m² als kritischen Wert annimmt. Die Korrelation tritt deutlich hervor, obwohl es eine erhebliche Streuung gibt. Dies wäre theoretisch den folgenden Ursachen zuzuschreiben:

1. das Nomogramm gibt nicht für alle Bitumina genaue Werte.
2. die Genauigkeit der Fraaß-Bestimmung ist gering.
3. der Höchstwert der Bruchfestigkeit ist nicht für alle Bitumina gleich, sondern schwankt je nach deren Ursprung.

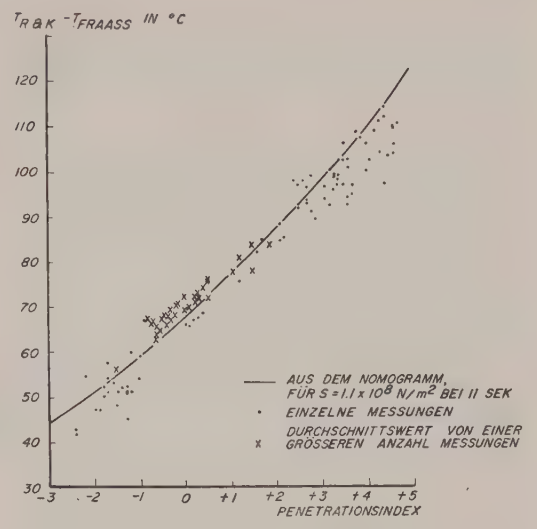


Abb. 14. Beziehung zwischen dem Penetrationsindex und dem Temperaturunterschied zwischen Erweichungspunkt R.u.K und Brechpunkt nach Fraaß

Diese Punkte werden weiter untersucht. Es kann schon gesagt werden, daß sich das Nomogramm bis jetzt immer als gültig erwiesen hat. Dies ist nicht zu verwundern, weil das Nomogramm seine Grunddaten aus dem Ring-und-Kugel- und aus dem Penetrationsversuch erhält, die beide Verformungsversuche und keine Bruchversuche sind. Die Fraaß-Bestimmung ist nicht sehr genau, was auch aus Abb. 14 hervorgeht, in der die Durchschnittswerte weniger Streuung aufweisen als die einzelnen Werte. Trotzdem gibt es dann und wann Abweichungen von 10°, und in solchen Fällen ist der Unterschied vielleicht einer geringeren oder größeren Bruchfestigkeit als die durchschnittliche zuzuschreiben.

Bei Bitumina mit einem P. I. $> +4{,}5$ ist die Abweichung deutlich. Dies erklärt sich dadurch, daß diese Bitumina beim Auftragen als dünne Schichten auf die Fraaß-Plättchen einen erheblichen Verdunstungsverlust aufweisen. Das Bitumen wird daher härter und zeigt eine höhere Fraaß-Temperatur. In diesem Falle bedarf die Erhitzungsmethode im Fraaß-Verfahren einer Verbesserung.

Bitumina mit einem P. I. $< -2{,}0$ zeigen auch einige Abweichungen. Die Erklärung ist, daß ihre Bruchfestigkeit etwas geringer ist.

Die oben erwähnten Ergebnisse zeigen, daß Bruch im Fraaß-Versuch in erster Linie von der Steifigkeit und nicht von der Bruchfestigkeit des Bitumens bestimmt

wird. Genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß kleine Unterschiede in der Bruchfestigkeit auch einen gewissen Einfluß ausüben.

Die hier erwähnten Ergebnisse stimmen vollständig mit denen von Rigden und Lee (8) für Teere überein. Sie sagen, daß das Fraaß-Prüfverfahren in erster Annäherung eine Methode zur Bestimmung der äquiviskosen Temperatur ist, die sich auf eine Viskosität von 4×10^9 Poise = 4×10^8 N sec/m² bezieht.

Verwendet man Gl. [4] und bedenkt man, daß die Belastungsdauer 11 sec beträgt, so entspricht diese Viskosität einer Steifigkeit von

$$S = 3\,\eta/t = 3 \times 4 \times 10^8/11 = 1{,}1 \times 10^8\ \mathrm{N/m^2},$$

was mit dem obenerwähnten Wert identisch ist.

Da Teere einen sehr niedrigen P. I. haben (— 2,5 bis — 3,0), zeigen sie bis zu hohen Steifigkeitswerten ein rein viskoses Verhalten, und es ist daher gerechtfertigt, nur mit einem Viskositätskoeffizienten zu rechnen. Bei Bitumen ist das jedoch nicht gestattet, und es muß statt der Viskosität die Steifigkeit verwendet werden.

Abschließend kann gesagt werden, daß, falls zwei unabhängige Versuchsgrößen für ein Bitumen oder Teer vorgeschrieben werden, z. B. P. I. und Ring-und-Kugel, oder Penetration und Ring-und-Kugel, die Fraaß-Temperatur nicht mehr unabhängig davon spezifiziert werden kann.

Schlußfolgerungen

1. Das mechanische Verhalten der Bitumina kann für nahezu das ganze Temperaturgebiet, das von praktischer Wichtigkeit ist, mit Hilfe eines Steifigkeitsmoduls beschrieben werden. Dieser Steifigkeitsmodul wird als das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung definiert.
2. Der Steifigkeitsmodul ist von vier Veränderlichen abhängig:
   a) von der Belastungsdauer oder Frequenz,
   b) von der Temperatur,
   c) von der Härte des Bitumens,
   d) vom rheologischen Typ des Bitumens.
3. Die Härte des Bitumens läßt sich vollständig mittels der Ring-und-Kugel-Temperatur, der rheologische Typ mittels des Penetrationsindexes charakterisieren.
4. Es ist möglich, ein Nomogramm zu konstruieren, aus dem sich die Steifigkeit eines beliebigen Bitumens bei beliebiger Temperatur und Belastungsdauer ablesen läßt, wenn dessen Ring-und-Kugel-Temperatur und der Penetrationsindex bekannt sind. Die Genauigkeit dieses Nomogramms, das einen Temperaturbereich von 300° C hat, ist für bauliche Zwecke reichlich genügend.
5. Bei niedrigen Temperaturen weisen alle Bitumina ein im klassischen Sinne elastisches Verhalten auf; ihr Elastizitätsmodul (Steifigkeit) beträgt 3×10^{10} N/m² = 3×10^{10} Dyn/cm².
6. Im wesentlichen ist das Fraaß-Prüfverfahren eine Methode zur Bestimmung der Temperatur der gleichen Steifigkeit und ergibt die Temperatur, bei der die Steifigkeit $1{,}1 \times 10^8$ N/m² = $1{,}1 \times 10^9$ Dyn/cm² bei 11 sec beträgt.

Verfasser ist Herrn Dr. R. N. J. Saal für sein reges Interesse und die wertvollen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Er möchte auch den Herren W. Heukelom, G. Koens, M. de Kruyf und J. W. A. Labout für ihre Hilfe und der Direktion des Koninklijke/Shell-Laboratoriums, Amsterdam, für ihre Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit seinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Nach dynamischen und statischen Versuchen über das mechanische Verhalten der Bitumina wurde versucht, alle wesentlichen Faktoren in ein einfaches System zu vereinigen. Dies gelang durch ein Nomogramm, das die Verformung der Bitumina in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zu ermitteln gestattet. Es stellte sich heraus, daß Herkunft und Herstellungsverfahren von untergeordnetem Einfluß sind gegenüber Härte und rheologischem Typ. Zur Kennzeichnung der Härte erwies sich die Ring-und-Kugel-Temperatur, zur rheologischen Charakterisierung der Penetrationsindex als geeignet. Das Nomogramm ermöglicht es, das durchschnittliche Verhalten eines Bitumens mit für die Praxis hinreichender Genauigkeit zu ermitteln.

Ferner gestattet das Nomogramm eine Deutung von anderen Standard-Prüfmethoden. Als Beispiel wird die Methode zur Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß besprochen.

Literatur

1) van der Poel, C., Proc. Sec. Int. Congr. on Rheology, (Oxford 1953), p. 331.
2) Pfeiffer, J. Ph., The properties of asphaltic bitumen, p. 155—170 (New York, Amsterdam, London, Brussels 1950).
3) Krom, C. J., J. Inst. Petr. **36**, 324 (1950).
4) Pfeiffer, J. Ph. und van Doormaal, P. M., J. Inst. Petr. **22**, 414 (1936).

5) Saal, R. N. J. und G. Koens, J. Inst. Petr. **19**, 176 (1933).
6) Lethersich, W., J. Soc. Chem. Ind. **65**, 190 (1946).
7) Eriksson, R., Deformation and Strength of Asphalts at slow and rapid loading (Stockholm 1951).
8) Rigden, P. J. und A. R. Lee, J. App. Chem. **3**, 62 (1953).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. Umstätter (Berlin)

Zeidler (Berlin): Was verstehen Sie in Holland unter Bitumen — ist das für Sie ein bestimmter Begriff, oder verstehen Sie auch Teer, Asphalt darunter?

v. d. Poel (Amsterdam): In meinem Vortrag habe ich darunter alle sehr viskosen Materialien verstanden, die man in der Erdölindustrie durch Abdestillieren, Blasen und als Extrakt bekommt. Aber man kann auch Peche, Teer usw. darunter verstehen. Hier habe ich nur von Petroleum-Bitumen gesprochen und nur von diesem Daten gegeben. Peche haben einen Penetrationsindex von ungefähr minus 2,5. Mit diesem P. I. gibt das Nomogramm auch das Verhalten von Teer und Pech wieder, obwohl nicht so genau wie das von Petroleum-Bitumen.

Zeidler (Berlin): In Deutschland faßt man den Begriff Bitumen anders.

v. d. Poel (Amsterdam): Der offizielle Name in Holland ist Bitumen, und dann werden auch Peche, Teere usw. darunter verstanden.

Zeidler (Berlin): Sie sprachen davon, daß das eine von Ihnen untersuchte Produkt viskoelastisch ist und auf der anderen Seite auch hart. Wir machen Deformationsmessungen an Bitumen- Anstrichen, indem wir mit einem Messer kratzen. Bei langsamen Kratzen ist die Deformationsgeschwindigkeit klein, dann ist das Material viskoelastisch, bei großer Deformationsgeschwindigkeit ist es spröde.

Schultze (Hannover): Wir nennen die hier behandelten Bitumina im Sinne des Abrahamschen Buches Pyrobitumina — wobei auch dieser Begriff nicht ganz eindeutig zu definieren ist.

*Aus dem Untersuchungs- und Forschungslaboratorium für Lacke und Farben, Berlin**)

Fließfähigkeit und kritisches Pigmentvolumen in der Anstrichmittelindustrie

Von Gerhard Zeidler und Gerhard Eberle

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1954)

In der Anstrichmittelindustrie ist der Thixotropie-Effekt seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Man hat schon vor der Entdeckung von Herbert Freundlich beispielsweise bei Anstrichmitteln auf der Basis von Zinkweiß-Leinölfirnis oder Zinkweiß-Leinölstandöl mit Testbenzin beobachtet, daß die Streichfähigkeit dieser Anstrichmittel erst dann zustande kommt, wenn ein gehöriges Umrühren des Materials vorausgegangen ist. Der Fachmann bezeichnet dies auch heute noch immer mit „falschem Körper". Dieser „falsche Körper" findet sich ebenso bei Mischpigmenten wie etwa Antimonoxyd und Bariumsulfat, natürlich immer nur in Verbindung mit den dazugehörigen Bindemitteln. Es ist hierbei wie bei Eisenhydroxydsol. Das Anstrichmittel nimmt seinen ursprünglichen Zustand (falscher Körper) wieder ein.

Hier liegen aber weitere Probleme der Fließkunde: Nicht allein das Streichen oder Tauchen, auch das Spritzen bietet laufend neue Probleme der Rheologie. Es wird gefordert, daß ein glatter Film entsteht, der möglichst keine Pinselfurchen hinterläßt oder der beim Tauchen des Objektes (beispielsweise Karosserielackierung) keine Unebenheiten irgend welcher Art zeigt. Man kann dies durch Auswahl einer geeigneten Mischung von Verdünnungsmitteln erreichen, aber auch (vorzugsweise bei Öllacken oder Anstrichmitteln auf Kunstharzbasis, ölmodifizierten Alkydharzen) durch Zusatz kleinerer Mengen von Benzoesäure, Zimtsäure oder Crotonsäure. Derartige Chemikalien, gegebenenfalls auch der besseren Verarbeitung wegen in Leinölstandöl angeteigt, dienen schon seit längerer Zeit als „Verlaufmittel".

Das Fließvermögen von Anstrichmitteln wird besonders augenfällig bei der Reaktion von Leppert und Majewska (1,2) zur Prüfung auf die Anwesenheit von Holzöl. Diese Reaktion wird so durchgeführt, daß man konzentrierte Schwefelsäure auf Holzöl oder Leinöl oder Mischungen von beiden Komponenten auftropft. Es bilden sich charakteristische Figuren, falls Holzöl vorhanden ist. Die Zeichnung ist um so klarer, je mehr Holzöl die Probe enthält.

*) Vortrag gehalten auf dem Herbert Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin vom 5. bis 8. Mai 1954.

Diese Figuren werden in den folgenden Abbildungen nach Arbeiten von Siemund gezeigt (Abb. 1—4). Es wurde geprüft, ob Oiticicaöl (Abb. 5—7), das in der chemischen Zusammensetzung dem Holzöl sehr nahe verwandt ist, auf diese Reaktion auch positiv reagiert. Das ist der Fall. Uns interessierte ferner, ob isomerisiertes Leinöl (Ilinol) (Abb. 8—10) im Gegensatz zum nichtisomerisierten Leinöl auf diese Reaktion anspricht. Auch dies ist der Fall. Das Fließvermögen ist also auch bei dieser Reaktion ein wenigstens qualitativ mögliches Kennzeichen für die Ermittlung bestimmter Ölkonfigurationen.

Seit langer Zeit wurde als Bedürfnis empfunden, irgend einen Bezugspunkt zu erfassen, der die Fließfähigkeit von Anstrichmitteln exakt definieren kann, der aber auch Aussagen für das praktische Ver

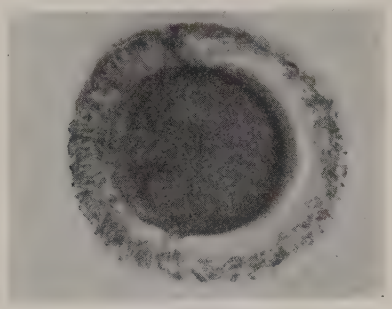


Abbildung 1

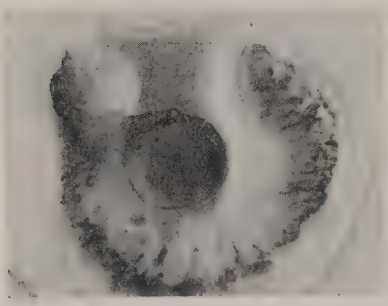


Abbildung 2

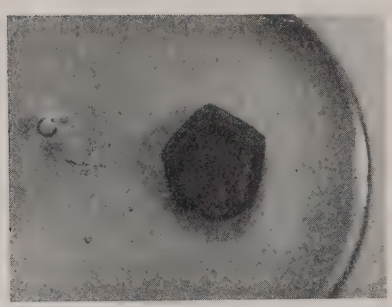


Abbildung 3

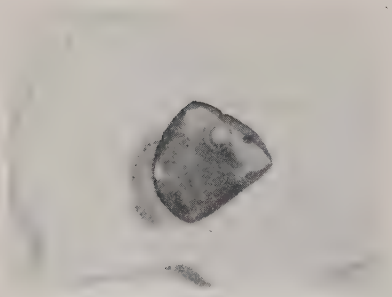


Abbildung 4

Abb. 1—4: Auftropfprobe (Konz. H_2SO_4) zum Nachweiß vom Holzöl

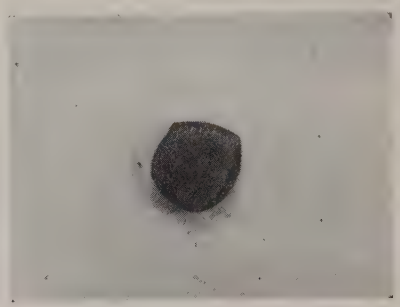


Abbildung 5

Abbildung 6

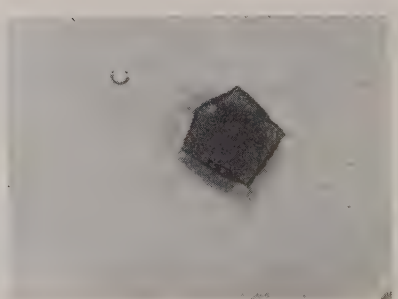


Abbildung 7

Abb. 5—7: Auftropfprobe bei Oiticicaöl

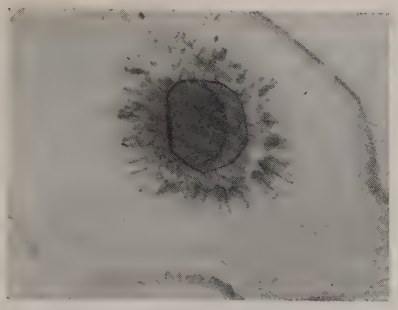


Abbildung 8

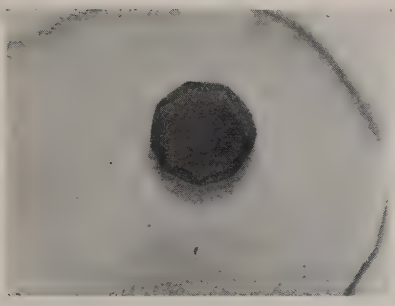


Abbildung 9

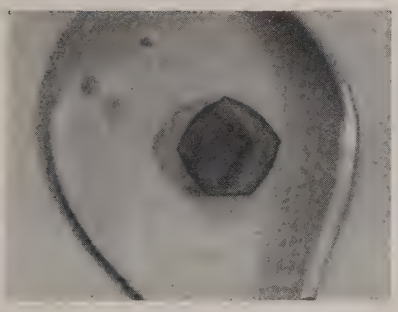


Abbildung 10

Abb. 8 — 10. Auftropfprobe für Ilenol

halten des Anstrichmittels zuläßt. Von besonderem Interesse ist dabei das Streben gewesen, die Streichfähigkeit durch viskosimetrische Messungen zu erfassen. Es ist verständlich, daß die Temperaturabhängigkeit des Materials dabei zu berücksichtigen ist. Das führt dazu, daß ein Anstrichmittel nach gleicher Rezeptur in „Sommer- und Winterqualität" eingestellt wird. Die Konsistenz wird eingestellt durch Zugabe von mehr oder weniger Verdünnungsmitteln. Daß die Filmdicken innerhalb gewisser Grenzen schwanken müssen, da das Verdünnungsmittel an der Filmbildung nur mittelbar teilnimmt, ist verständlich.

Da ein Anstrichaufbau, der ja in der Regel aus mehreren Schichten besteht, nach gewissen Grundsätzen durchgeführt wird, (mager-fett) ist es von jeher ein Bedürfnis gewesen, den Ölbedarf von Pigmenten experimentell zu erfassen. Soweit es sich um das Gebiet der Streichfähigkeit handelt, sind Veröffentlichungen von Hans Wolff und Mitarbeitern erschienen. Es läßt sich bei Ölfarbe auf verhältnismäßig einfache Weise ein sogenannter kritischer Ölbedarf feststellen, der ungefähr im Bereich der Streichfähigkeit eines Anstrichmittels liegt. Dieser „kritische Punkt" liegt etwas unterhalb des Streichfähigkeitsgebietes. Man wird also in der Praxis stets dafür zu sorgen haben, daß entweder noch ein Zusatz an Verdünnungsmittel oder an Bindemittel gemacht wird. Die Messung selbst erfolgt auf einfache Weise (3) im Turboviskosimeter, einem einfachen Gerät, das neuerdings in verbesserter Form von der Firma Walter Herzog, Berlin SW., hergestellt wird. Als Gedanke liegt diesem Gerät zu Grunde, daß bei der Messung selbst ein Sedimentieren des Pigments durch den Rührvorgang und durch die Konstruktion des Rührers vermieden wird.

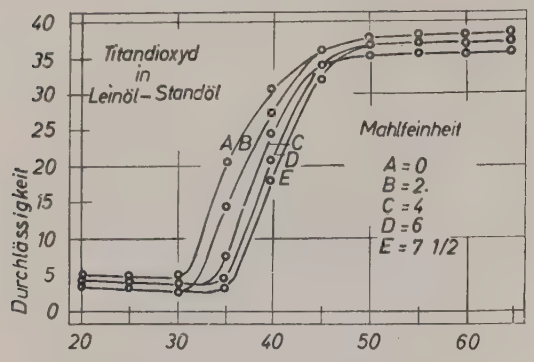
Die Messung mit dem Turboviskosimeter, also die Fixierung des kritischen Punktes, ist aber nur auf einige Anstrichmittelsysteme auf Ölbasis beschränkt. Es spielen auch Einflüsse chemischer Art auf den kritischen Ölbedarf eine gewisse, wenn auch wohl nicht entscheidende Rolle.

Von einer anderen Seite her haben Asbeck und van Loon das Problem aufgegriffen und ein Verfahren beschrieben(4).

Wir haben diese Versuchsanordnung, die sich recht einfach darstellt, bei Bleicyanamid kontrolliert. Wir konnten feststellen, daß es tatsächlich ein kritisches Pigment-Volumen gibt, das unabhängig ist vom Ölgehalt oder Bindemittelgehalt des Systems. Allerdings muß einschränkend bemerkt werden, daß das kritische Pigment-Volumen nach der Arbeitsweise, die die Verfasser beschrieben haben, abhängig ist, beispielsweise von der Säurezahl des Öles, vom Polymerisationsgrad des Öles, von der Art der Sikkative und anderen Faktoren.

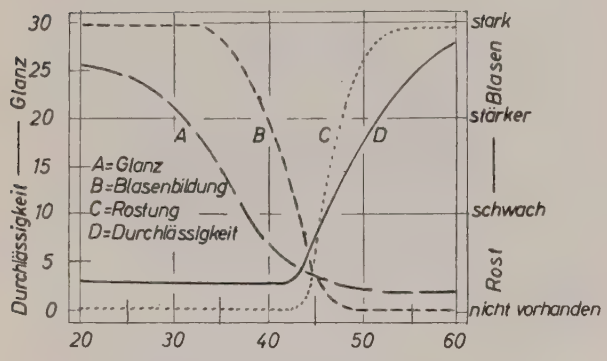
Die Bedeutung dieser Arbeit liegt aber darin, daß man — bei gleichen Verhältnissen — zu einem Bezugspunkt kommen kann, unter dem das Fließen von Pigment-Systemen gewissermaßen als Kennzahl für Pigmente betrachtet werden kann.

Da es nun eine sehr große Zahl von Pigmenten, zudem auch noch von recht unter-



Wirkung der Mahlfeinheit von Pigmenten (PiO_2) auf die Filmdurchlässigkeit

Abbildung 11



Wirkung der PVK auf die Filmeigenschaften

Abbildung 12

schiedlicher Struktur gibt, ist jede Kennzahl, die den Ölverbrauch eines Pigmentes auch nur annähernd wiedergibt, von Bedeutung. Im Ölverbrauch drückt sich das Fließvermögen des ganzen Systems aus. Daß nicht nur Kornform, sondern auch das Fließvermögen des Systems beeinflussen, ergibt sich ohne weiteres daraus, daß Blancfixe- oder Schwerspat-Pasten ein recht unterschiedliches Fließvermögen im Bindemittel aufweisen. Zudem ist weiter zu sagen, daß auch Schwerspat je nach Kornverteilung und Korngröße unterschiedliche Ölverbrauchswerte geben.

Um nun hier zu einem diskutierbaren Vergleichspunkt zu kommen, sind im Laufe der Jahre verschiedene Verfahren zur Bestimmung des „minimalen Ölbedarfs" vorgeschlagen worden.

Man spricht beispielsweise von einem „Netz-" und einem „Fließpunkt" (Wagner (5).) Auch Wolff-Toeldte haben eine einfache Arbeitsweise vorgeschlagen, um den minimalen Ölbedarf durch Anreiben in einem Mörser, innen glasiert, festzustellen. Dieses Verfahren hat sich im Laufe der Jahre gut eingebürgert. Jedoch wurde von uns festgestellt, daß verschiedene Fehlerquellen nicht ausreichend berücksichtigt worden sind. Man fand für verschiedene Beobachter Streuungen der Meßwerte, die zu verringern wir uns zur Aufgabe stellten. Es sollte erreicht werden, daß man einen Bezugspunkt findet, der möglichst objektiv ist und gestattet, daß einer allgemeinen Vergleichbarkeit in Bezug auf das Pastenfließvermögen von Anstrichmitteln ermöglicht. Es sollte eine Konventionsmethode geschaffen werden. Beachtet man die Vorschrift, die wir durch zahlreiche Versuche als gut geeignet erachten dürfen, dann ist mit ihr der minimale Ölbedarf als Kennzahl für Pigment bzw. der mit Öl hergestellten Pigmentpasten gut übereinstimmend festlegbar.

Bei unseren Arbeiten ergab sich, daß die Geschwindigkeit, mit der man Öl zum Pigment zutropfen läßt, eine erheblich Rolle spielt. Für unsere Versuche hatten wir die Zeiten von 1, 2, 3, 5 und 7 sec je Tropfen bei einer Pigmenteinwaage von 10 g gewählt. (Bleicyanamid mit 40% Mikro-Schwerspat).

Aus nachstehender Tabelle sind die Versuchsergebnisse zu ersehen.

Tabelle 1

Zeit je Tropfen	ccm Öl		ccm Öl auf 100
1 sec	2,68		26,8
	2,67		
2 sec	2,59	2,58	25,8
	2,57		
3 sec	2,50	2,49	24,9
	2,48		
5 sec	2,31		
	2,31		23,1
7 sec	2,12		
	2,12		21,2

Es zeigt sich deutlich eine Abhängigkeit des gefundenen Mindestöl-„Punktes" von der Geschwindigkeit, mit der man das Öl zum Prüfgut zutropfen läßt, und zwar wird der Ölbedarf um so geringer, je langsamer man das Öl zutropfen läßt.

Der Druck, mit dem man die Vermischung des Öles mit dem Pigment vornimmt, spielt ebenfalls eine Rolle. Je größer der Druck, um so niedriger der Ölbedarf.

Um bei der Bestimmung des Mindestölbedarfes an verschiedenen Stellen in der Industrie gleiche Kennzahlen zu erzielen

Tabelle 2

Zeit je Tropfen	ohne Druck		mit Druck	
2 sec	2,58	25,8	2,07 2,075	20,7
5 sec	2,30	23,0	1,91 1,91	19,1
7 sec	2,12	21,2	1,81 1,805	18,1

muß man sich also über die Geschwindigkeit, mit der man das Öl zum Pigment zutropfen läßt, und über den Arbeitsdruck, den man im Mörser anwendet, einigen.

Wir haben schließlich unsere Arbeiten auf eine Laufzeit von 5 sec je Tropfen abgestellt und den Arbeitsdruck nahezu gleich dem Eigendruck des Pistills gesetzt. Bestimmungen des Mindestölbedarfes, die von verschiedenen Beobachtern unter diesen Bedingungen ausgeführt wurden, ergaben dann übereinstimmende Werte. Wir hatten auch Gelegenheit gehabt, an der Abteilung Technische Chemie der Beuth-Schule, Berlin, das neue Verfahren im Rahmen des Praktikums durchzuprüfen und fanden unsere Versuche ebenfalls bestätigt.

Die Arbeitsweise im einzelnen ist wie folgt:

Zur Ausführung der Bestimmung werden benötigt:

1. innenglasierter Mörser mit einem Innendurchmesser von 11,5 cm,
2. das Pistill soll 12,5 cm lang sein, einen rauhen Kopf haben und ungefähr 80 g wiegen,
3. eine 5 ccm Mikrobürette.

Ausführung der Bestimmung:

10 g des Pigmentes werden abgewogen und in den Mörser geschüttet. Aus der mit Öl gefüllten Mikrobürette läßt man nun alle 5 sec. einen Tropfen zu dem Pigment zufließen und reibt Farbkörper und Öl mit schwachem Druck, der wenig größer als der Eigendruck des Pistills ist, zusammen,

Die Zugabe des Öles wird solange fortgesetzt, bis die sich bildende Paste vollständig am Pistill hängen bleibt, und der Mörser rein ist. (siehe Abb. 13).

Unmittelbar bevor der Endpunkt erreicht wird, bildet sich eine Pigmentzusammenballung, die wir mit „Granulat" bezeichnet haben (siehe Abb. 14).

Der Mindestölbedarf wird in ml Öl für 100 g angegeben.

Abb. 13 Pastenbildung am Pistill

Abb. 14 Granulat

Zusammenfassung

Das Fließvermögen von Anstrichmitteln ist seit vielen Jahren Gegenstand von Untersuchungen, ehe überhaupt der Begriff Rheologie geprägt worden war. Das Fließvermögen nicht pigmentierter Anstrichmittel läßt sich deutlich kennzeichnen bei der Reaktion von Holzöl nach Leppert und Majewska. Hier ist die Oberflächenspannung ein ausschlaggebender Faktor. Ebenso ist dies ein Faktor, der beim Luftblasentest (Konsistenz-Skala) eine Rolle spielt, wenn man vom Beobachtungstest heraus auf absolute Viskosität, so weit wie sie überhaupt vorausgesetzt werden kann (Strukturviskosität, Thixotropie), schließen kann.

Unter Bedingungen, die experimentell genau eingehalten werden müssen, kann man ein bestimmtes Fließvermögen, den sogenannten minimalen Ölbedarf feststellen. Damit kann man verschiedene Pigmente hinsichtlich ihres Fließvermögens in Mischung mit Bindemitteln recht deutlich klassifizieren. Neuere Untersuchungen von uns haben verbesserte Untersuchungsmethodik erbracht. Besonderes Interesse verdient die Arbeit von Asbek und van Loon. Hier wird von der Pigmentseite her das Fließvermögen von Anstrichmitteln beleuchtet. Es wird durch einfache Untersuchungsmethodik ein „kritisches Pigmentvolumen" festgelegt, das allerdings weitgehend abhängig ist von der Säurezahl des evtl. verwendeten Leinöles, vom Polymerisationsgrad des Standöles u. a. m.

Das Fließvermögen von Anstrichmitteln wird auch weiterhin noch beeinflußt von denjenigen Reaktionen,

die sich zwischen Bindemitteln, Pigment- und Zusatzstoffen (beispielsweise Schwebemitteln, Hautverhinderungsmitteln, Bodensatzverhinderungsmitteln usw.) ergeben. Eine systematische Untersuchung dieser Erscheinungen ist zur Zeit noch im Gange.

Literatur

1) Zeidler, G., Laboratoriumsbuch für die Lack- und Farbenindustrie, S. 46 (1948). Vergriffen. Neuauflage Düsseldorf 1955.
2) Fonrobert, E., Das Holzöl, S. 316 (Berlin 1951).
3) Wolff, H., Verfkroniek (1933).
4) Asbeck, W. K. und van Loon, Maurice. The Sherwin-Williams Company, (Chicago 1948).
5) Wilborn, F., Physikalische und technologische Prüfverfahren für Lacke und ihre Rohstoffe (Stuttgart 1953).

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung Berlin-Dahlem

Viskosität und Molekulargewicht

Referat des auf dem Herbert Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin 1954 gehaltenen Vortrages

Von H. Umstätter,)*

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Juni 1954)

Die kinetische Theorie des eindimensionalen Gases geht von der Fragestellung aus: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Masse m eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ hat? Die Statistik ergibt

$$\frac{dN}{N} = \sqrt{\frac{mv}{2RT}} \int e^{\frac{mv^2}{2RT}} \cdot dv \qquad [1]$$

Wenn man annimmt, daß die innere Reibung dieses Gases dieser Wahrscheinlichkeit proportional ist, müßte

$$\eta/\eta_o = e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad [2]$$

sein, d. h. die innere Reibung eines Gases müßte, im logarithmischen Netz gegen die absolute Temperatur aufgetragen, Gerade ergeben. Das ist auch der Fall, wie aus der Abb. 1 hervorgeht.

In Flüssigkeiten ist der Impulstransport weitgehend unabhängig vom Stofftransport und im wesentlichen auf die Kohärenz zurückzuführen. Tangentialstörungen werden nicht durch die aus einer Schicht in die andere diffundierenden Moleküle übertragen, sondern sind von der Ausbreitungsgeschwindigkeit der elastischen Querwellen abhängig. Auch hier kann man die Frage stellen nach der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Energiezentrum von der Masse m eine Ausbreitungsgeschwindigkeit zwischen c und $(c+dc)$ hat. An Stelle von v ist ic in Gl. [1] einzusetzen. Das Ergebnis ist analog

$$\eta/\eta_o = e^{Q/RT}, \qquad [3]$$

jedoch mit positivem Vorzeichen, d. h. in

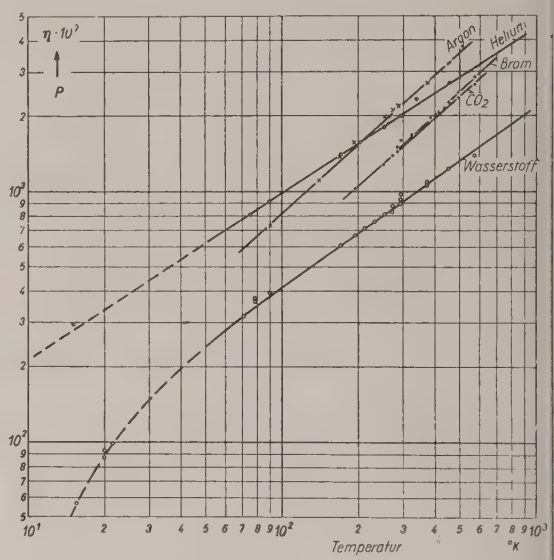


Abb. 1. Zähigkeit von Gasen. Werte aus Landolt Börnstein „Phys.-chem. Tabellen"

Flüssigkeiten muß die Viskosität mit der Temperatur abnehmen.

Diese als Andrade-Sheppardsche Gleichung bekannte Beziehung stimmt nur angenähert, weil man auf kohärente Strahlungen (Impulstransport in kohärenten Systemen) eigentlich statt der Maxwell Boltzmannschen die Bose-Einstein-Statistik anwenden müßte. Sie würde zu dem Ergebnis

$$\frac{\eta_o}{\eta} = \frac{1}{e^{+Q/RT} - 1} \qquad [4]$$

führen, d. h. die Andrade-Sheppardsche Gleichung würde eine geringfügige Korrektur erfahren müssen. Die praktisch im Gebrauch befindlichen Interpolationsformeln enthalten tatsächlich additive Korrektionsglieder. Für die derzeitigen Ansprüche an die Genauigkeit der Molgewichtsbestimmungen an Hochpolymeren wird man aber mit der Andrade-Sheppardschen Gleichung zunächst auskommen.

*) Das Original wird a. a. O. veröffentlicht; daselbst auch Literaturangaben.

Das Wesentliche an diesen Betrachtungen ist die Interpretation der Fließaktivierungsenergie Q. Sie ergibt sich nicht wie bei Eyring als ein Produkt aus der Molekülmasse und der Eigengeschwindigkeit der Moleküle sondern als das Produkt aus der Masse eines (räumlich nicht abgrenzbaren) Energiezentrums und der Ausbreitungsgeschwindigkeit dieses Energiezentrums. Damit ist man einmal davon entbunden, nach der Form der Moleküle zu fragen, und ferner kann man für elastische Wellen

$$c = \sqrt{\varepsilon/\varrho} \qquad [5]$$

setzen. Für Maxwellsche Flüssigkeiten gilt

$$\eta = \varepsilon\tau, \qquad [6]$$

So wird

$$c = \sqrt{\frac{\eta}{\varrho\tau}} = \sqrt{\frac{\mu}{\tau}}. \qquad [7]$$

Das ergibt für $Q = \frac{mc^2}{2}$ mit Gl. [3]

$$\frac{dln\ \eta}{dln\ T} = \frac{m\ \eta}{2\ \varrho\ \tau\ RT}. \qquad [8]$$

Daraus ergibt sich für

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{2\ RT\ \tau\ dln\ \eta/dln\ T}{\eta}. \qquad [9]$$

Die mechanische Relaxationsdauer τ läßt sich aus der Fließkurve berechnen, und zwar ist an der steilsten Stelle der Fließkurve $\hat{G}\tau = 1$, das heißt

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{2\varrho\ RT\ dln\ \eta/dln\ T}{\eta\hat{G}}. \qquad [10]$$

Berücksichtigt man ferner, daß das mittlere Geschwindigkeitsgefälle in einer Kapillare gleich 2/3 des maximalen Geschwindigkeitsgefälles an der Wand ist, dann folgt

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{3\ RT\ dln\ \eta/dln\ T}{\eta\hat{G}_*}. \qquad [11]$$

Für die Wechselverformung gilt nach dem Fourierschen Theorem

$$c = \sqrt{2\,\omega\,\mu}\ , \qquad [12]$$

daraus ergibt sich wegen Gl. [7]

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{3\ RT\ dln\ \eta/d\,n\ T}{2\cdot\eta\cdot\hat{\omega}}. \qquad [13]$$

Beschränkt man sich auf kugelförmige Moleküle, dann wird $dln\ \eta\,/dln\ T = 1$, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.
Dann ergibt die Gl. [13]

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{3\ RT}{2\cdot\eta\cdot\omega}$$

Tabelle 1

Hg	1,08 $dln\ \eta/dln\ T$
Cd	1,08
Sn	0,96
Bi	1,15
K	1,05
Na	1,29
Cn	0,90
Mittel	1,07

Ein Vergleich mit der für kugelförmige Teilchen hergeleiteten Debye-Gleichung

$$\tau = \frac{4\pi r^3\ \eta}{kT} \qquad [14]$$

für $\frac{m}{\varrho} = \frac{4\pi r^3}{3} N$ und $Nk = R$

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{RT\,\tau}{3\,\eta} \qquad [15]$$

zeigt, daß sich die neue Theorie von der Debyeschen Gleichung um den Faktor $\frac{3\times 3}{2} = 4{,}5$ unterscheidet. Es ist bekannt, daß die nach der Debyeschen Theorie berechneten Molvolumina durchweg um den Faktor 4—5 zu klein sind. Daraus geht hervor, daß die nach der neuen Theorie berechnete Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht auch den Zahlenwert noch richtig herausbringt.

Hat man nichtkugelige Teilchen, dann muß der die Form berücksichtigende Faktor

$$dln\ \eta/dln\ T$$

in die Rechnung eingesetzt werden. Da diese Theorie keine speziellen Voraussetzungen über die Form der Teilchen enthält, müßte sie sich auf hochpolymere Lösungen anwenden lassen.

Hierbei ist zu bedenken, daß der Begriff Masse des Energiezentrums sich auf die ganze kinetische Einheit, d.h. auch auf die immobilisierten Lösungsmittelmoleküle bezieht. Die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Gelösten ist darin noch nicht berücksichtigt. Das ist wichtig, weil die Solvathülle lyophiler Kolloide erhebliche Dimensionen annehmen kann. Sie kann jedoch aggregationskinetisch bestimmt werden.

Mischt man zwei Flüssigkeiten miteinander, so zeigen sich oft Extrema (Maxima, Minima oder Unstetigkeiten) im Verlauf der Viskosität-Konzentrationskurve. Diese Extrema sind, ebenso wie die Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante etc. charakteristisch für die Äquivalenzpunkte der Reaktion sind, typisch für die Aggregation. Die Literatur ent-

hält eine Fülle solcher Beispiele, an denen diese viskosimetrische Titration gezeigt werden kann.

Trägt man die relative Viskositätserhöhung

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \rightarrow c \qquad [16]$$

bezogen auf die jeweilige Konzentration c gegen die Konzentration auf, so findet man bei hochpolymeren Lösungen im Bereiche extremer Verdünnungen Minima, die je nach dem Reinheitsgrad (Polymolekularität) mehr oder minder scharf bestimmt werden können. Diese Konzentration gibt das Verhältnis an, indem Lösungsmittel und gelöster Stoff miteinander in Wechselwirkung treten. Mit diesem Faktor ist daher die rechte Seite der Gl. [11] noch zu multiplizieren, um das Gewicht des vom Lösungsmittel befreiten Moleküls zu bestimmen. Die explicite Formel lautet dann

$$m = \frac{3\varrho\, RT\, d\ln\eta/d\ln T \cdot \check{c}}{\eta \cdot \hat{G}}. \qquad [17]$$

Es hat sich gezeigt, daß das kritische Geschwindigkeitsgefälle G, bei dem die Fließkurve ihre höchste Steilheit erreicht, in einem Bereich von 0,05 bis 8% konzentrationsunabhängig ist, so daß man ohne Bedenken auf unendliche Verdünnung extrapolieren und die Größe

$$\frac{3\varrho\, RT\, d\ln\eta/d\ln T}{\eta} = K \qquad [18]$$

als reine Lösungsmittelkonstante ansehen darf, so daß die praktische Formel sich wie folgt vereinfachen läßt:

$$m = \frac{K\check{c}}{\hat{G}}. \qquad [19]$$

Zahlreiche Messungen vom Verfasser und vor allem von Dr. Edelmann ergeben Molgewichte in Übereinstimmung mit chemisch kontrollierten Methoden.

Diskussion

Diskussionsleiter: Nitsche (Berlin)

Nitsche (Berlin-Dahlem): Es ist durchaus nützlich und notwendig, wenn wir Chemiker den Aufgaben der Zeit gewachsen bleiben wollen, daß wir uns sehr intensiv mit der Physik und der Mathematik befassen. Auch die Rheologie wird ihren Vorteil davon haben, weil aus den Kreisen der Chemiker dann neue Freunde und Förderer und damit eine Gruppe von Personen zur Rheologie stoßen wird, die sehr viel zu ihrer Förderung beizutragen haben.

Der anschließende Vortrag von Dr. Edelmann wird in das Praktische hineingehen und sich mit Laboratoriumsarbeiten im Zusammenhang mit den Ausführungen Dr. Umstätters befassen, die z Erfolg geführt haben.

Toeldte (Berlin-Dahlem): Ist der K-Wert di ideale Kennzahl, die dem Molekulargewicht pro portional ist, oder gibt es noch eine geeignetere (Hinweis auf den neuen Normblattentwurf „Prü fung von Polyplasten. Grundviskosität").

Edelmann (Teltow): Der K-Wert ist eigentlich eine veraltete Größe, die von Fikentscher einge führt wurde und in der Industrie z. T. heute noch gebräuchlich ist. Zumindest in der Forschung geh man heute dazu über, die intrinsic viscosity zu be stimmen (Grundviskosität oder Viskositätszahl – Staudinger).

Nitsche (Berlin-Dahlem): Fikentscher ha die Formel rein empirisch aufgestellt, und der k Wert sollte ein Maß sein für die Molekülgröße.

Zeidler (Berlin-Schöneberg): Wie steht es mi dem „Abstoppvermögen" des einzelnen Beobachters

Umstätter (Berlin-Dahlem): $^3/_{100}$ sec ist di Grenze; die persönliche Gleichung darf nicht al Fehler in der Viskositätsmessung angesehen werden weil sie beim Start und beim Ziel den gleichen Wer hat. Nur die Streuung geht ein.

Schultze (Hannover): Die Ableitungen sind i ihrer Art durchaus neuartig.

Hahn (Freiburg/Br.): Im Zusammenhang mit den beachtenswerten Ergebnissen des Vortrages von Herrn Dr. Umstätter möchte ich auf eine Arbei von Herrn Batzer hinweisen (Die makromole kulare Chemie **12**, 145, 1954). Batzer hat Vis kositätsmessungen an linearen und verzweigten Po lyestern und Polyvinylchloriden ausgeführt. Dabe stellte er fest, daß bei den linear gebauten Produk ten die $\eta_{sp/c} \rightarrow c$ Abhängigkeit innerhalb der Meß genauigkeit bis herunter zu einem Konzentrations bereich von annähernd 0,02 g/lit linear verläuft Dagegen fand er, daß bei verzweigten Polymeren – es wurden vor allem Polyester untersucht — di durch eine trifunktionelle Komponente verzweig waren — auch solche Anomalien vorkommen, und zwar entweder Maxima bei Produkten mit relati niederen Molekulargewichten; dann treten aber auch bei Fraktionen mit hohen Molekulargewichten Mini ma zusammen auf. Polyisobutylen ist, wie die mei sten Polymerisate, in seiner Struktur in den Ein zelheiten nicht sehr genau bekannt (Verzweigung 1,2 bzw. 1,3-Stellung, Endgruppen, Katalysator einbau), vor allem bei technischen Produkten. Man sollte derartige Untersuchungen an den besser cha rakterisierten Polyestern machen.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Die Kurven zeigen darum ein sehr flaches Minimum, weil sie uneinheit lich sind. Herr Orthmann hat inzwischen Mes sungen an einheitlichen Substanzen gemacht, bei de nen die Minima sehr scharf sind.

Hahn (Freiburg/Br.): Batzer hat die line aren Polyester sehr gründlich untersucht und ha nachgewiesen, daß diese Verbindungen wirklich linear gebaut sind, nicht verzweigt.

Dies geht unter anderem aus der Übereinstim mung von osmotischem Molekulargewicht und End gruppenmolekulargewicht hervor; letztere Methode ist hier besonders gut anwendbar, allerdings nur bis

zu einem mittleren Molekulargewichtsbereich. Bei diesen linearen Kettenmolekülen besteht tatsächlich eine lineare Abhängigkeit von $\eta_{sp/c} \to c$, allerdings ist es natürlich so, daß Batzer den untersten Konzentrationsbereich nicht erfaßt hat. Die viskometrische Molekulargewichtsbestimmung ist eine Relativmethode, die geeicht wird durch die osmotische Methode oder besser durch mehrere Methoden zusammen. Um die Grenzviskositätszahl zu bestimmen, wird (abgesehen von polaren Stoffen) im Bereich von ungefähr 1 g/lit — je nach dem Molekulargewicht bis 10 g/lit in der $\eta_{sp/c} \to c$— Auftragung eine Gerade gezogen und diese extrapoliert. Für die Praxis kommt es darauf an, daß man immer auf die gleiche Weise extrapoliert. Wenn das unterste Stück abweicht, spielt es keine Rolle für die praktische Molekulargewichtsbestimmung, weil die viskosimetrische Methode geeicht wird mit der osmotischen Bestimmung, und man hat tatsächlich bei Polymethylsäureestern o. dgl. sehr gute Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl, also über viele Zehnerpotenzen vom Molekulargewicht 1000 bis 10 000 000; man extrapoliert eben immer in derselben Weise nur das mittlere Stück der Kurve. Ich weiß nicht, ob Sie irgendwelche Andeutungen zu Diskrepanzen haben. Die viskosimetrische Methode ist bisher nur eine Relativmethode und als solche ist sie bisher von der Staudingerschen Schule angewendet worden.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Ich zweifle nicht daran, daß die Staudingersche Methode eine praktische Bedeutung hat. Aber es ist doch so, daß immer eine Eichung mit einer osmotischen oder chemischen oder sonstigen Methode nötig ist. Man muß für jede Substanzgruppe einen geeigneten Konzentrationsbereich aufsuchen und in diesem Bereich für die Substanzgruppe die Molekulargewichte mit Methoden nachkontrollieren, die allgemein als richtig anerkannt sind. Die Praxis kann unter diesen Vorsichtsmaßregeln Bestimmungen ausführen, die viskosimetrisch natürlich viel einfacher sind als osmotische Methoden, weil sie schneller und einfacher sind. Dieser Vorteil bleibt nach wie vor erhalten.

Mir ging es in erster Linie darum, den ganzen Mechanismus zu verstehen.

In Oxford, wo ich den Vortrag von Herrn Edelmann verlesen habe, wurden folgende Einwände gemacht:

Von Herrn Sack aus Liverpool wurde bemerkt, daß man das Maxwellsche Stoffgesetz

$$\varepsilon \tau = \eta$$

nur auf Maxwellsche Systeme anwenden dürfe, also z. B. nur auf linear relaxierende Stoffe. Darauf ist zu entgegnen, daß man jedes nichtlinear relaxierende System durch eine beliebig große Anzahl relaxierender Systeme nach dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip beschreiben kann. Jedem dieser Relaxationsmechanismen, der für sich allein das Maxwellsche Stoffgesetz erfüllt, käme also eine Relaxationsdauer zu. Damit erfüllen aber alle Relaxationsmechanismen im Mittel dieses Stoffgesetz, und die Frage ist dann nur noch auf die Methode der Mittelwertbildung zu präzisieren. Aus der stochastischen Betrachtungsweise ergibt sich von selbst, daß es sich bei der Relaxationsdauer τ um einen wahrscheinlichsten Wert handelt, wenn die Fließkurve eine Gaußsche Summenwahrscheinlichkeitskurve, wie in allen bisher untersuchten Fällen, darstellt. Im übrigen wird stets auf unendliche Verdünnung extrapoliert, wo das Maxwellsche Stoffgesetz auf jeden Fall gilt.

Von Herrn Peterlin, Ljubljana, wurde der Einwand erhoben, daß man nicht von einer Verallgemeinerung der nur für kugelförmige Moleküle geltenden Debyeschen Beziehung sprechen könne, wenn die Form der Moleküle, von der die Viskosität erfahrungsgemäß abhängt, nicht berücksichtigt wird.

Darauf ist zu entgegenen, daß die Form der Teilchen ihre Berücksichtigung in dem Faktor $(d \ln \eta / d \ln T)$ findet, der bei annähernd kugelförmigen Teilchen annähernd gleich 1 ist und in allen anderen Fällen davon abweicht und dadurch berücksichtigt wird, daß man den gemessenen Wert einsetzt. Rein mathematisch gesehen sind die für die Lösung einer Aufgabe mit drei Unbekannten (Form, Größe und Wechselwirkung) erforderlichen drei voneinander unabhängigen Gleichungen, nämlich die Viskosität-Geschwindigkeitsgefälle-Kurve, die Viskosität-Temperatur-Kurve und die Viskosität-Konzentrationskurve, vorhanden.

Darum glauben wir, daß diese Methode im Prinzip jedenfalls einwandfrei ist und sich ihre möglichen Nachteile, die in ihrer Umständlichkeit liegen, durch Vervollkommnung der experimentellen Hilfsmittel umgehen lassen.

Es bleibt daher nur noch der scheinbare Widerspruch zwischen den Aussagen der Staudingerschen Beziehung

$$M = K_1 \frac{\eta_{sp}}{c}$$

und der Gleichung

$$M = K_2 \frac{\check{c}}{\hat{G}}$$

zu lösen. Nach Staudinger müßte das Molekulargewicht der relativen Viskositätserhöhung bei beliebig geringer Konzentration proportional sein.

Nach der neuen Beziehung ist das Molekulargewicht dem kritischen Geschwindigkeitsgefälle umgekehrt proportional und der Äquivalenzkonzentration direkt proportional.

Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich sofort auf, wenn man berücksichtigt, daß

$$\hat{P}/\hat{G} = \hat{\eta}$$

ist und die charakteristische Schubspannung $\hat{P}$ proportional der Konzentration ist, d. h.

$$\hat{P} = k \cdot c.$$

Daraus folgt

$$M = \frac{K_2 \hat{\eta}}{k} \frac{\check{c}}{c} = K_3 \frac{\hat{\eta}}{c},$$

eine Gleichung von der Form der Staudingerschen Gleichung, nur mit dem Unterschied, daß η nicht irgend eine Viskosität bei irgend einer Konzentration c ist, sondern hierfür ganz spezielle, strukturmechanisch und aggregationskinetisch ausgezeichnete Werte einzusetzen sind.

Ähnliche Einschränkungen hat Staudinger im Laufe seiner Untersuchungen aus rein empirischen Befunden gemacht, insofern als der Konzentrationsbereich eingeschränkt werden muß, in dem die Konstanten ihre Gültigkeit behalten.

Der Vorteil dieser Theorie beruht wohl hauptsächlich darauf, daß plausible Erklärungen für dieses Verhalten gegeben werden können und die Konstanten nicht nur empirisch, d. h. auf Grund osmotischer Messungen, sondern auch theoretisch berechnet werden können.

Frindt (Tellow): Eine Frage zu der Beziehung, aus der sich das Molekulargewicht ergibt. Wird die

Größe $d \ln \eta / d \ln T$ bei einer Konzentration bestimmt, bei der gewährleistet ist, daß lediglich Wechselwirkung zwischen polymerem Lösungsmittel da ist, oder ist schon mit Wechselwirkung zwischen polymeren und polymeren Molekülen zu rechnen?

Umstätter (Berlin-Dahlem): Es handelt sich um so extrem hohe Verdünnungen, daß zwischen den Polymeren praktisch keine Berührung mehr möglich ist.

Schultze (Hannover): Auch mir war der Gedanke gekommen, daß Formfaktoren nicht berücksichtigt werden, aber ich hatte mich damit beruhigt, daß durch die Solvatation so etwas wie eine Wolke entsteht, die unabhängig wird von dem Formfaktor im einzelnen. Ist so eine Vorstellung richtig, daß eine Solvathülle nicht mehr Wert legen wird auf den Formfaktor im einzelnen?

Umstätter (Berlin-Dahlem): Aus der Feldtheorie entlehnt, ist jede Ladung in genügend großer Entfernung vom Pol kugelförmig.

Nitsche (Berlin-Dahlem): Welche Vorteile sehen Sie in dem von Ihnen aufgezeigten Weg, also Anwendung viskosimetrischer Messungen, gegenüber der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Messung des osmotischen Druckes? Es ist immer wieder betont worden, Molekulargewichtsbestimmungen durch Bestimmung des osmotischen Druckes haben den großen Nachteil, daß sie verhältnismäßig sehr umständlich und schwierig sind, und dem gegenüber seien natürlich Viskositätsmessungen relativ einfach. Nun haben aber Ihre Ausführungen zur Meßtechnik gezeigt, daß eine exakte Durchführung dieser Untersuchungen doch einen beachtlichen apparativen Aufwand und auch einen verhältnismäßig großen Zeitaufwand erfordern; denn aus Ihren Ausführungen ging hervor, daß, wenn Sie vollständige Aussagen machen wollen, die Viskosität bestimmt werden muß in Abhängigkeit von der Konzentration, von der Temperatur und vom Geschwindigkeitsgefälle. Das gibt eine Vielzahl von Untersuchungen, die im Endeffekt vielleicht einen Gesamtaufwand bedingen, der, roh geschätzt, sicher nicht kleiner ist als der osmotischer Druckmessungen.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Der Aufwand, den wir heute treiben müssen, ist noch relativ hoch. Aber wir sehen den Vorteil darin, daß wir die Konstanten aus theoretischen Erwägungen bestimmen können. Bei Hochmolekularen, bei denen die osmotischen Drücke klein sind, werden die Einstellzeiten relativ groß, und man muß die Molekulargewichtsbestimmungen dann immer nebeneinander durchsetzen. Was den apparativen Aufwand betrifft, so sind wir ja gewohnt, für technische Bedürfnisse unverhältnismäßig viel zu investieren, wenn wir Zeit damit sparen können.

Ein anderer Einwand gegen die osmotischen Methoden: es gibt eine ganze Reihe rheologischer Effekte, die die osmotischen Methoden auch stören. Man kann die osmotische Methode nicht dadurch abkürzen, daß man den zeitlichen Verlauf in Form einer Kurve bestimmt und dann extrapoliert. Rheologische Effekte können den Verlauf der Kurve fälschen. Wenn man die Sache wirklich kritisch betrachtet, dann haben die osmotischen Methoden im Bereich der Hochpolymeren auch ihre Nachteile. Wir hoffen, daß sich die Apparatur noch vereinfachen läßt. Wenn man z. B. nur übergehen würde zu der Schwingungsmethode, um die Relaxationsdauer zu bestimmen, dann brauchte man nicht mit dem Strukturviskosimeter eine Reihe von Messungen nebeneinander zu machen, sondern man würde eine Frequenzkurve durchdrehen und bei entsprechender Eichung könnte man die elastischen Konstanten viel schneller ermitteln als durch Viskosimetrie. Die Zeit würde sich schon einsparen lassen, wenn nur die Grundlagen genügend sicher sind.

Orthmann (Berlin-Dahlem): Ein weiterer Vorteil ist der, daß man keine Folien benötigt. Das Hauptproblem der Osmometrie ist das der Folien. Es gibt viele organische hochpolymere Substanzen, so z. B. Polyester, die leider nur in Lösungsmitteln löslich sind, die auch die gebräuchlichen Folien angreifen. Gerade diese sehr schwer zu umgehende Schwierigkeit wird durch die viskosimetrische Methode umgangen. Der erhöhte Zeitaufwand macht sich dadurch bezahlt, daß keine Membran mehr gebraucht wird, die mechanisch-apparativ schwer abzudichten ist oder bei der Messung angelöst werden kann.

Nitsche (Berlin-Dahlem): Noch eine weitere Frage: diese Molekulargewichtsbestimmungen hochmolekularer Stoffe sind ja nur ausführbar, soweit die Stoffe löslich sind. Es ist bekannt, daß wir leider auf diesem Gebiet einen breiten Sektor haben, auf dem weder die Löslichkeit ausreicht, noch die Überführung in einen flüssigen Zustand möglich ist, d. h. also die Gruppe der ziemlich stark vernetzten Stoffe. Halten Sie es im Prinzip für möglich, daß man mit diesem Weg, den Sie aufgezeigt haben, evtl. auch an einem festen Stoff dieses Problem lösen kann, d. h. das Molgewicht fester Stoffe bestimmen kann?

Umstätter (Berlin-Dahlem): Die Formeln

$$M = 7\,RT\,\frac{\varrho}{\varepsilon} \quad \text{und} \quad M = \frac{24}{5}\,RT\,\frac{\varrho}{\varepsilon}$$

von Kuhn, Müller, Flory, Wall, Treloar u. a. sind für feste Stoffe gedacht, aber alles unter einer vorgegebenen Modellvorstellung über die ungefähre Form des Moleküls. Das gilt alles unter der Voraussetzung, daß man über das Aufbauprinzip eine vorgefaßte Meinung haben darf.

Toeldte (Berlin-Dahlem): Inwieweit hat die Frage nach dem Molekulargewicht eines festen Körpers Sinn? Ausgangspunkt der ganzen Betrachtung über das Molekulargewicht ist die Chemie der niedermolekularen Stoffe, und da bestehen exakte Beziehungen für das Molekulargewicht. Aber je mehr wir zu Molekülvergrößerungen kommen und zu Aggregationen, in denen noch Lösungsmittelteilchen usw. aggregiert sind, um so mehr wird natürlich die Frage nach dem Sinn des Molekulargewichts zu stellen sein.

Schultze (Hannover): Das ist sicher richtig. An einem Erz, das wir finden, interessiert uns zunächst der Gehalt schlechthin. Je größer das Medium wird, um so uninteressanter ist zunächst, technologisch gesehen, diese Frage — aber wissenschaftlich bleibt sie immer interessant: Wo ist der Übergang vom mikromolekularen Mechanismus zum makromolekularen; und diese Grenzbeziehungen sind letzten Endes das Interessante. Wissenschaftlich bleibt, wie gesagt, die Frage immer berechtigt, und das genügt zunächst. Natürlich kann sie auch technisch von größter Wichtigkeit sein, das hat die ganze makromolekulare Chemie ja bestens bewiesen.

Aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung Berlin-Dahlem

Strukturmechanik rheonomer Systeme XVIII

Zur rheodynamischen Theorie der Schmierung*)

Referat über ein auf dem Freundlich-Gedächtnis-Kongreß in Berlin 1954 gehaltenen Vortrag (vorgetragen von Kirschke)

Von K. Kirschke, R. Schwaben und H. Umstätter

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. 6. 1954)

Vor einiger Zeit (1) wurde, ausgehend von der Grundgleichung der eindimensionalen Strömung,

$$\frac{dp}{dx} = \eta \frac{d^2v}{dy^2} = \eta \cdot \frac{dG}{dy} \qquad [1]$$

gezeigt, daß die für normalviskose Öle gültige Lösung beim unendlich breiten zylindrischen Lager

$$p = \frac{6\,\eta\,\omega}{\psi^2}\left(I_2 - \frac{2\,(1-\chi^2)}{2+\chi^2} I_3\right), \qquad [2]$$

worin p = hydrodynamischer Druck, G Geschwindigkeitsgefälle, η Viskosität, y Schichtdicke, ω Winkelgeschwindigkeit, ψ relatives Lagerspiel, χ relative Exzentrizität und I_2 bzw. I_3 die Cauchy-Riemann-Integrale

$$\int \frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^2} \text{ bzw. } \int \frac{d\varphi}{(1-\chi\cos\varphi)^3}$$

bedeuten, folgende Druckverteilung ergibt:

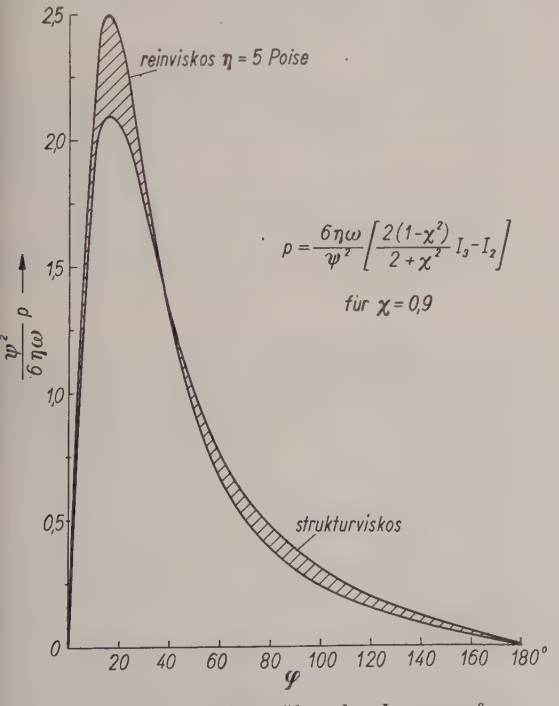


Abb. 1 Druckverteilung über den Lagerumfang (berechnet)

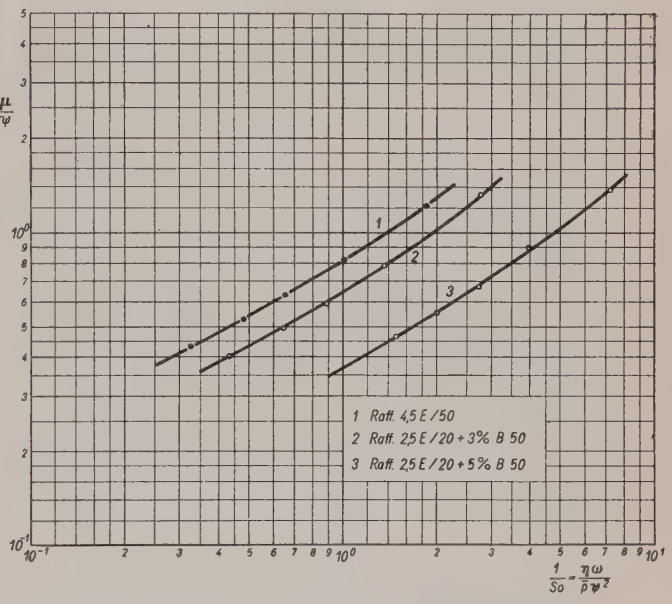


Abb. 2. Reibungskennzahl als Funktion der reziproken Sommerfeldzahl. Meßreihe I. Variation der Belastung

Bei strukturviskosen Ölen mit Zusätzen von lyophilen Kolloiden, die an der engen Stelle (kleine φ) dünner sind als an der weiten Stelle (große φ) des Lagers, müßte das Druckmaximum abgeflacht und der Druck gleichmäßiger über den Lagerumfang verteilt werden. Als Folge ergibt sich eine höhere Belastbarkeit und geringere Empfindlichkeit des Schmierfilmes gegen schwankende Betriebsbedingungen (Lagerlast, Drehzahl und Lagerspiel). Das kann auf folgende Weise gezeigt werden:

1. Man setzt in die Gl. [2] die Viskositäten ein, die an der betreffenden Stelle φ im Lager herrschen. Das ist nur dann zulässig, wenn dadurch nicht auch das Stromprofil verzerrt wird. Eine Rechnung, die den Einfluß eines anomalen Stromprofiles allein berücksichtigt, ergibt Korrektionsglieder, die um 5 Größenordnungen kleiner sind als der Klammerausdruck in Gl. [2], (d. h. dieser Einfluß ist vernachlässigbar).

2. Man setzt die Funktion $\eta = f(dv/dy)$ schon in die Gl. [1] ein. Folgende Ap-

*) Das Original wird a. a. O. veröffentlicht.

proximationen dieser Funktion wurden versuchsweise durchgerechnet:

a) für $\eta = \eta_o - \eta_* \tau G$ ist die Rechnung analytisch nur durchführbar, wenn eine Integrationskonstante gleich Null gesetzt wird, was für flache Fließkurven zulässig ist, wie durch Reihenentwicklung gezeigt werden kann. Diese Rechnung ergibt ebenfalls eine gleichmäßigere Druckverteilung;

b) für $\eta = \frac{\eta_o}{1 + (G\tau)^2}$ (Debye-Term) ist die Rechnung analytisch nur bis zur umlaufenden Ölmenge durchführbar, von dort ab müßte graphisch integriert werden;

c) für $\eta = \eta_o \, e^{-(G\tau)^2}$ (Gauss-Verteilung) ist die Rechnung nur bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung durchführbar und liefert dann Gl. [2], woraus hervorgeht, daß die Theorien ineinander überführbar sind.

3. Man bestimmt die Reibungskoeffizienten experimental. Das wurde mit einem fehlmomentfreien „Lagerquartett" nach MC KEE durchgeführt. Das Ergebnis ist folgendes:

a) Die Reibungskoeffizienten als Funktion der reziproken Sommerfeld-Zahl, im doppeltlogarithmischen System aufgetragen, ergeben annähernd Geraden mit der Neigung 1:2, d. h. das Wurzelgesetz ist sowohl für normalviskose als auch für strukturviskose Öle erfüllt;

b) die Stribeck-Kurven strukturviskoser Öle sind gegen die normalviskoser Öle um fast eine Größenordnung verschoben (d. h. sie verlaufen im linearen System flacher). Das bedeutet, daß die strukturviskosen Öle gegen schwankende Betriebsbedingungen (Lagerdruck, Lagerspiel und Drehzahl) wesentlich unempfindlicher sind als normalviskose Öle. (Siehe Zusammenfassung S. 52 dieser Arbeit(1).

Literatur

1) R. Schwaben, H. Umstätter (Kolloid-Z. Bd. 118, 38, 1950).

Diskussion

Diskussionsleiter: Umstätter (Berlin)

Umstätter (Berlin-Dahlem): Wir haben seinerzeit das Problem so behandelt, daß wir die Theorie der rein newtonschen Flüssigkeiten entwickelt haben, wie sie aus der klassischen Sommerfeldschen Theorie bekannt waren. Wir haben uns gefragt: wie müßte die Druckverteilung aussehen, wenn wir statt newtonscher nicht-newtonsche Flüssigkeiten als Schmiermittel verwenden? Qualitativ konnten wir da sagen, daß, wenn der Schmierspalt enger wird, dann bei der gleichen Umdrehungsgeschwindigkeit die Viskosität kleiner wird, so daß der hydrodynamische Druck in der Nähe des Druckmaximum abgeflacht erscheint. Umgekehrt muß die Viskosität im weiteren Schmierspalt größer sein, muß also zu einer Überhöhung führen.

Herr Milne hat die Frage gestellt: warum sind wir nicht mit der Beziehung

$$ln\left(\frac{\eta - \eta_{sp}}{\eta_o - \eta_\infty}\right) = f\,(dv/dy),$$

zumal wir wissen, daß es eine Gaußsche Fehlerfunktion ist, in die Navier-Stokesschen Gleichungen eingegangen? Ich habe das als eine Anregung aufgefaßt. Wir haben es durchzurechnen versucht. Die Schwierigkeiten sind praktisch unüberwindbar, und deshalb haben wir diese Näherung:

$$\eta = A - B\frac{dv}{dy}$$

versucht. Wir haben uns beschränkt auf Lagerspiele, die praktisch in Frage kommen, also nicht zu große mittlere Exzentrizitäten haben, für die wir dieses Stück linear darstellen können. Und das Ergebnis dieser Rechnung, deren Hauptlast ja Herr Schwaben getragen hat, ist eine Abstumpfung des Druckdiagramms.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, variieren die Faktoren um 1,6 — also etwa bis 2. Das würde also bedeuten, daß, wenn wir φ auftragen gegen den Lagerdruck, wir Kurven bekommen, die sich in irgend einer Weise schneiden. Das ist praktisch — wenn auch nicht in einem solchen Maße — dasselbe wie bei den Schmierfetten. Die Schmierfette sind ja auch hoch strukturviskos, und man bekommt also auch hier eine gleichmäßigere Druckverteilung über den Lagerumfang.

Schultze (Hannover): Ich habe allerdings hier noch ein Bedenken: unabhängig voneinander gelten diese Verhältnisse sicher so in der Form, aber wenn man von einem reinviskosen Öl ausgeht und ihm Oppanol zusetzt, dann liegt sie anders. Die relative Lage dieser Kurven spielt eine außerordentliche Rolle. — Sie kommen ja durch den Zusatz zum selben Grundöl mit diesem Öl in eine andere Viskositätslage.

Kirschke (Berlin-Dahlem): Die zu vergleichenden Öle habe ich so gewählt, daß ihre am Freifluß-viskosimeter gemessenen Viskositäten ($\eta_{G \to o}$) annähernd gleich sind. Als Ausgangsöl zur Herstellung des strukturviskosen Öles habe ich daher ein Öl benutzen müssen, das eine wesentlich niedrigere Viskosität als das reinviskose Vergleichsöl besitzt.

Schultze (Hannover): Das ist außerordentlich wichtig für die Relativverhältnisse, denn auch für die erzeugte Wärme, die Temperaturhöhe usw. spielt dies eine Rolle; sie ist proportional der Wurzel aus dem n-Wert. Man kann es also nicht so auffassen, daß ausgehend vom selben Grundöl durch Zusatz von Oppanol nun etwa diese Kurve entsteht.

Ein anderer Hinweis erscheint mir wichtig: für das h_{min} zu 1 fanden Sie etwa 10 µ. Das setzt un-

gemein viele molekulare Schichten übereinander voraus, die in der Größenordnung noch von der Randbedingung beeinflußt sein müssen, und das ist wiederum sehr interessant. Ich darf hinweisen auf eine große Arbeit in Physical Review 1940/41, in der die Frage der Dicke der Grenzschichten behandelt wird und gesagt wird, daß man bei gewissen Stoffen, über die Näheres noch nicht bekannt ist, keinesfalls mit diesen monomolekularen oder wenig molekularen Schichten rechnen kann, sondern daß es sich vielmehr darum handelt, daß man tausend Molekülschichten übereinander hat. Das gilt ohne Zweifel auch für die Schmiervorgänge. Hier sind zu erwähnen auch die Arbeiten von Hennecker und Hamaker (Hennecker, Phys. Rev., etwa 1940), die die Frage der polymolekularen Grenzschichten behandeln. Das ist grundlegend für die physikalischen Vorstellungen über die Grenzschichten im geschmierten Lager.

Kirschke (Berlin-Dahlem): Bei 10 μ als Grenzwert sind wir noch weitgehend auf hydrodynamischem Gebiet. Bei Schichtdicken von 10 μ und darüber kann daher von einem Einfluß der Grenzflächen abgesehen werden.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Die 10 μ wurden angenommen auf Grund der Experimente, die Prof. Ubbelohde vor 2 Jahren hier vorgetragen hat. Er sprach über die statisch tragfähige Schicht und kam auf statisch tragfähige Schichten von ca. 2 bis 3 μ. Die ersten Arbeiten in dieser Richtung sind von Trillat gemacht worden. Er hat zum ersten Mal versucht, auf röntgenoptischem Wege, diese polymolekular orientierten Schichten nachzuweisen, und er hat Röntgeninterferenzen bekommen. Die könnte er natürlich nicht an monomolekularen Schichten bekommen, weil die Intensitätsverhältnisse da zu ungünstig sind.

Milne (Thornthonhall): Haben Sie den Weißenberg-Effekt festgestellt?

Kirschke (Berlin-Dahlem): Nein, den haben wir noch nicht beobachten können. Wir haben uns aber eine Apparatur geschaffen, mit der wir den Weißenberg-Effekt für Schmierzwecke untersuchen wollen.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Bei dem Vortrag von Wille und Schreck über den Weißenberg-Effekt auf der ersten Rheologen-Tagung wurde eine kreisrunde Scheibe gezeigt, an der verschiedene Bohrungen angebracht sind, mit kleinen Flüssigkeits-Manometern. Bei den Flüssigkeiten, die Weißenberg-Effekt zeigen, ist eine bestimmte Druckverteilung zu verzeichnen. Beim Rheogoniometer von Weißenberg kann man diese Druckkomponente ebenfalls messen. Wir glauben, daß das eine gewisse praktische Bedeutung hat bei der Schmierung von Lagern mit parallelem Schmierspalt (Kaplan-Francis-Turbinen und ähnliche Maschinen) mit lotrechter Welle. Um über diese Schwierigkeiten hinwegzukommen, hat man das Mitchell-Lager geschaffen. Es weist Sektoren auf mit schwachen Neigungen in tangentialer Richtung (Mehrflächen-Gleitlager). Wir möchten nun folgendes untersuchen: Wenn der Weißenberg-Effekt im sehr engen Schmierspalt und einem gewissen kritischen Bereich stark in Erscheinung tritt, ergibt sich daraus eine gewisse Tragfähigkeit, so daß man mit dem Weißenberg-Effekt auch parallele Gleitflächen schmieren kann, um dann von dem komplizierten Mehrflächen-Gleitlager vielleicht abkommen zu können.

Rost (Göttingen): In der vorgetragenen Theorie wurde angenommen, daß überall im Schmierspalt ein lineares Geschwindigkeitsprofil vorliegt. Das ist noch nicht einmal der Fall in einem Lager, das mit einer newtonschen Flüssigkeit geschmiert wird. Darüber hinaus möchte ich glauben, daß die in einem mit einer strukturviskosen Flüssigkeit geschmierten Lager sich einstellenden Geschwindigkeitsprofile auch von dem Fließgesetz der Flüssigkeit abhängen. Es dürfen also zur Ermittlung der Viskositätsverteilung im Lager nicht die Geschwindigkeitsgefälle verwandt werden, die sich aus der unter Voraussetzung einer konstanten Viskosität durchgeführten Lagerberechnung ergeben.

Umstätter (Berlin-Dahlem): An irgendeiner Stelle muß man aber Vereinfachungen einführen. Ich erinnere an den Vortrag von Caffyn; er hat damals eine Versuchsapparatur gezeigt, in der er das Stromprofil dadurch bestimmt hat, daß er Öltröpfchen in eine Kapillare gebracht hat, diese mit einem Elektronenblitz bestrahlte und aus der Länge der abgebildeten Leuchtspur das Stromprofil aufnahm. Er zog folgenden Schluß: Obwohl die untersuchte Flüssigkeit eine Reiner-Rivlinsche, also nicht-newtonsche ist, war mit einer Genauigkeit, die der Apparat erlaubt, noch ein Parabelprofil zu finden. Das würde, vorsichtig ausgedrückt, heißen, daß die nichtnewtonschen Eigenschaften stärker in Erscheinung treten als die des Stromprofils. Caffyn ist so weit gegangen, daß er sagte, sie treten überhaupt nicht auf. Diesen Schluß möchte ich nicht ziehen, denn wir wissen ja, daß, wenn wir bei diesen Substanzen die Konzentration erhöhen, wir keine Apparatur mehr brauchen, um das festzustellen; es gibt dann immer das Pfropfenfließen. Das kann nicht plötzlich auftreten, sondern bei irgend einer Konzentration muß es an die Grenze kommen, bei der man es nicht mehr sieht. Ich würde sagen: wenn die Beobachtung richtig ist, daß die Vertilgung des Stromprofils von zweiter Größenordnung ist und das Verhalten als nichtnewtonsche Flüssigkeit von erster Größenordnung, müßten die Schlüsse mit dieser Näherung zutreffen.

Dies kann auch quantitativ gezeigt werden.

Für veränderliches Druckgefälle quer zur Schmierschicht gilt der Ansatz

$$d\frac{dp}{dx}\Big/dy = \eta' \frac{d^3u}{dy^3}.$$

Die allgemeine Lösung ist eine kubische Gleichung

$u = ay^3 + by^2 + cy + d$ für $y = O;\ u = O$ wird $d = O$

für $y = h;\ u = u_h = 3ah^3$

$+ bh^2 + ch$

$$a = \frac{p''}{6\eta'},$$

dann wird

$$p'' = 6\eta'\left(\frac{4u_h}{h^3} - \frac{4\Delta G}{3h^2} - \frac{8Q}{h^4}\right) = \frac{dp'}{dy}$$

$$\int dp' = 6\eta'\left(\frac{-4h_u}{2h^2} + \frac{4G}{3h} + \frac{8}{3}\frac{\dot{Q}}{h^3}\right),$$

für $dx = r\,d\varphi$ und für $h = r\psi(1 - \chi\cos\varphi)$

$$\frac{1}{r}\int dp = 6\eta'\left[\frac{-u_h}{r^2\psi^2}\frac{d\varphi}{1-\chi\cos\varphi} + \frac{4\Delta G}{3r\psi}\frac{d\varphi}{1-\chi\cos\varphi} + \frac{8\dot{Q}}{3r^r\psi^3}\int\frac{d\varphi}{1-\chi\cos\varphi}\right]$$

die erste Ableitung

$\frac{du}{dy} = 3ay^2 + 2by + c$ für $y = O;\ \frac{du}{dy} = c = G_o$

$$y = \frac{h}{2};\ \frac{du}{dy} = \frac{3ah^2}{4} + bh + c = G_{g/2}$$

daraus $G_{h/2} - G_o = \Delta G = \frac{3ah^2}{4} + bh$

die zweite

$$\frac{d^2\eta}{dy^2} = 6ay + 2b$$

die dritte

$$\frac{d^3u}{dy^3} = 6a = \frac{p''}{\eta'},$$

für die Integrale

$$\int\frac{d\varphi}{1-\chi\cos\varphi} = I_1;\ \frac{d\varphi}{1-\chi\cos\varphi} = I_2;\ \frac{d\varphi}{1-\chi\cos\varphi} = I$$

ergibt

$$p = \frac{6\eta'}{\psi}\left(\frac{-u_h}{r\psi}I_2 + \frac{4\Delta G}{3}I_1 + \frac{8}{3}\frac{\dot{Q}}{r\psi^3}I_3\right)$$

das Integral von 0 bis 2π erstreckt, ergibt für

$$I_1 = \frac{2\pi}{(1-\chi^2)^{1/2}};\ I_2 = \frac{2\pi}{(1-\chi^2)^{3/2}};\ I_3 = \frac{\pi(2+\chi)^2}{(1-\chi^2)^{5/2}};$$

dann ist der Druck über den ganzen Lagerumfang gleich Null und aus $\dot{Q}$ wird

$$\dot{Q} = \frac{3}{8}r\psi\left[u_h\frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2} - \frac{8}{3}\Delta G\frac{(1-\chi^2)^2}{2+\chi^2}I_3\right].$$

Daraus ergibt sich der Druck für $u_h = r$

$$p = \frac{6\eta'\omega}{\psi^2}\left[\left(\frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2}I_3 - I_2\right) + \frac{4}{3}\Delta G\frac{\psi}{\omega}\left(I_1 - \frac{2(1-\chi^2)^2}{2+\chi^2}I_3\right)\right];$$

wenn man für $\frac{dp}{dk} = p'$ und $\frac{dp'}{dy} = p''$ schreibt;

das ergibt $c = \frac{u_h}{h} - \frac{ah^2}{4} - \left(\Delta G - \frac{3ah^2}{4}\right)$

und

$$b = \frac{\Delta G}{h} = \frac{3ah}{4}$$

daraus

$$u = ay^3 + \left(\frac{\Delta G}{h} = \frac{3ah}{4}\right)y^2 + \left(\frac{u_h}{h} - \frac{ah^2}{4} - \Delta G\right)y.$$

Der Öldurchfluß im Lager ist

$$\dot{Q} = \int u\,dy \text{ oder}$$

$$\dot{Q} = \frac{ah^4}{4} + \left(\frac{\Delta G}{h} - \frac{3ah}{4}\right)\frac{h^3}{3} + \left(\frac{u_h}{h} - \frac{ah^2}{4} - \Delta G\right)\frac{h^2}{2}$$

oder

$$\dot{Q} = \frac{-ah^4}{8} - \frac{\Delta Gh^2}{6} + \frac{u_h h}{2}.$$

Setzt man für

für kleine $\frac{\psi}{\omega}$ z. B. $\frac{0,003}{300}$ wird der zweite Summand in der Klammer sehr klein und

$$p = \frac{6\eta'\omega}{\psi^2}\left[\frac{2(1-\chi^2)}{2+\chi^2}I_3 - I_2\right]$$

gleich dem Druck im normalen Lager. Damit ist erwiesen, daß der Einfluß eines veränderlichen Druckgefälles quer zur Schmierschicht verschwindend klein ist, und man in dünnen Schmierschichten nur den Einfluß der Viskositätsverteilung über den Lagerumfang zu berücksichtigen braucht.

Kirschke (Berlin-Dahlem): Die vorgetragene Theorie der Druckverteilung über den Lagerumfang setzt ein lineares Geschwindigkeitsprofil (G = konst.) nicht voraus, was aus der benutzten Ausgangsgleichung $\frac{dp}{dx} = y\frac{d^2}{dy^2} = \eta\frac{dG}{dy}$ hervorgeht.

Für $G =$ konst., $\frac{dG}{dy} = 0$, wäre $\frac{dp}{dx} = 0$, was zentrischer Lage vom Lager und Zapfen entspricht.

Im strukturviskosen Fall tritt nun noch zu der Abhängigkeit des Geschwindigkeitsprofils von der Exzentrizität eine Abhängigkeit von dem Fließgesetz der betreffenden Flüssigkeit. Dieser Tatsache ist aber schon durch Einführung einer veränderlichen Viskosität Rechnung getragen worden.

Das Fließverhalten einer strukturviskosen Flüssigkeit kann nämlich entweder dadurch charakterisiert werden, daß man eine konstante Viskosität annimmt und das Stromprofil ermittelt, das je nach Art der verwendeten strukturviskosen Flüssigkeit und des Strömungszustandes ein anderes ist, oder daß man das gleiche Stromprofil wie bei newtonschen Flüssigkeiten voraussetzt und die Viskosität als Quotient aus dem so berechneten $\frac{P}{G} = y$ berechnet. y erweist sich dann als veränderlich. ($P =$ Schubspannung, $G =$ Geschwindigkeitsgefälle.) Würde nach der zuerst angegebenen Möglichkeit verfahren werden, so müßte zu jedem strukturviskosen Stoff ein anderes Fließgesetz aufgefunden werden und daraus dann G entsprechend ermittelt werden. Es wurde daher der andere praktisch einzig mögliche Weg beschritten und G bei strukturviskosen Flüssigkeiten in der gleichen Weise wie bei newtonschen Flüssigkeiten bestimmt und daher ein veränderliches η erhalten. Bei Aufnahme der Fließkurven $G = f(P)$ wurde das Geschwindigkeitsgefälle G also grundsätzlich nach den Formeln ermittelt, die zur Berechnung des G bei normalviskosen(newtonschen) Flüssigkeiten verwendet werden, also z. B. im Couette-Apparat dem linearen Geschwindigkeitsprofil und diesem entsprechend in der Kapillare dem parabolischen Geschwindigkeitsprofil zugeordnet sind.

Im Couette: $$G = \frac{2\,w}{1 - \left(\frac{Ri}{Ra}\right)^2}$$

In der Kapillare: $$G = \frac{4}{\pi} \frac{Q}{R^3 t}$$

Versuche haben ergeben, daß die mit dem Couette-Apparat ermittelten Fließkurven $G = f(P)$ einer strukturviskosen Flüssigkeit sich weitgehend mit den mit der Kapillare erhaltenen Fließkurven decken. Die aus diesen Fließkurven gewonnenen Kurven $y = f(G)$ stellen also die Viskosität in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle bei Annahme eines linearen Geschwindigkeitsprofils dar.

Zusammenfassend ist also festzustellen:

Bei Verwendung strukturviskoser Schmieröle ist im Lager aus 2 Gründen kein lineares Geschwindigkeitsprofil vorhanden:

1. wegen der Exzentrizität von Lager und Welle (Lagergeometrie).
2. wegen der Strukturviskosität des Schmieröles (Schmierstoffeigenschaft).

Dem unter 1. Angeführten ist durch die Wahl der Ausgangsgleichung Genüge getan. Zur Berücksichtigung des unter 2. Angeführten würde mit einer veränderlichen Viskosität bereits in die Ausgangsgleichung eingegangen und die Rechnung damit durchgeführt. Es wurde also nicht zunächst die Theorie unter Annahme einer konstanten Viskosität entwickelt und dann im Ergebnis der Ausdruck für die Viskosität durch eine Viskositätsfunktion $y = y(G)$ ersetzt, sondern bereits mit dieser Funktion in die vereinfachte Navier-Stokessche Ausgangsgleichung eingegangen.

Abschließend ist die Ermittlung des Geschwindigkeitsgefällebereichs im Lager zu klären. Die wegen der Strukturviskosität des Schmieröles hervorgerufene Verzerrung des Stromprofils braucht nicht berücksichtigt zu werden, da bei Aufnahme von $y = y(G)$ auch lineares Profil angesetzt wird. (s. oben).

Zu berücksichtigen wäre noch die Verzerrung infolge der Exzentrizität. Durch diese Verzerrung wird der Bereich des tatsächlich auftretenden Geschwindigkeitsgefälles beiderseits über den Geschwindigkeitsgefällebereich hinausgehen, den man bei Rechnung mit einem mittleren Gefälle erhält.

Rost (Göttingen): Sie haben die Rechnung für das vollumschließende Lager durchgeführt und zur Bestimmung der Integrationskonstanten die Forderung verwandt, daß der Druck nach einem Umlauf wieder stetig anschließen soll. Nun tritt aber bestimmt auch bei strukturviskosen Ölen Kavitation ein. Um diese berücksichtigen zu können, muß mit einer ganz anderen Randbedingung, nämlich der Reynoldsschen, gerechnet werden.

Kirschke (Berlin-Dahlem): Wichtig ist, daß man den Druck für den tragenden Teil der Schicht ermitteln kann. Bei Lagern mit nicht zu kleinem Spiel ergeben sich in der Praxis für Voll- und Halblager kaum unterschiedliche Ergebnisse.

Rost (Göttingen): Es ist nicht möglich, bei der Rechnung so vorzugehen, als ob es keine Kavitation gäbe, und die Kavitation hinterher dadurch zu berücksichtigen, daß man überall dort, wo sich nach der Rechnung negative Drucke ergeben, diese gleich Null setzt. Die ganze Druckverteilung, also auch die Verteilung der positiven Drücke ist bei Kavitation eine andere. Es zeigt sich, daß man bei Verwendung der Reynoldsschen Randbedingung, deren Berechtigung bisher noch nicht streng begründet werden konnte, die richtigen Verhältnisse erhält, wie auch aus einer neueren Arbeit von Sassenfeld und Walther (VDI-Forschungsheft 441, 1954) hervorgeht. Sassenfeld löst die Reynoldssche Gleichung unter Verwendung dieser Randbedingung mit Hilfe eines Differenzenverfahrens. Er wählt auf der ganzen Lauffläche ein Netz von Gitterpunkten und bestimmt die an ihnen herrschenden Verhältnisse, indem er statt der Differentialgleichung Differenzengleichungen löst.

Kirschke (Berlin-Dahlem): Das ist richtig. Es bestand aber nicht die Absicht, eine neue Lagertheorie zu entwickeln, sondern mit einer die Verhältnisse hinreichend erfassenden Theorie die Unterschiede zwischen dem Verhalten reinviskoser und strukturviskoser Schmieröle qualitativ darzustellen, also die Auswirkungen des rheologischen Verhaltens der Schmieröle zu ermitteln. Diese Absicht ergibt sich schon aus der Beschränkung auf unendlich breite Lager. Die Sommerfeldsche Theorie dürfte trotz der ihr anhaftenden Mängel in der Lage sein, die qualitativen Unterschiede in der Druckverteilung für newtonsche und strukturviskose Schmieröle zu liefern. Außerdem sollen Öle behandelt werden, bei denen die Strukturviskositäts-Effekte stark hervortreten.

Umstätter (Berlin-Dahlem): Wenn wir der Überzeugung gewesen wären, daß die Theorie der Lagerreibung exakt genug ist, hätten wir nicht mit großem Aufwand einen Vierlagerprüfstand gebaut. Uns ging es lediglich darum zu zeigen, daß die rheologischen Effekte selbst bei weitgehender Vereinfachung der Theorie noch dominieren. Das erst rechtfertigt den Aufwand, und nur dann, wenn die Effekte groß genug sind, haben sie auch praktische Bedeutung.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Das Relaxationsverhalten der Materie

Vorträge und Diskussionen der 2. Marburger Diskussionstagung vom 2. bis 4. Oktober 1953

Sonderausgabe der Kolloid-Zeitschrift · Band 134

Herausgegeben von Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn

IV, 224 Seiten mit 122 Abbildungen. 1953. Preis: kart. DM 24,—

INHALT:

J. Meixner-Aachen: Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Nachwirkungstheorie – H. O. Kneser-Stuttgart: Mechanische Relaxation einfacher Systeme – L. C. van der Marel-Leiden: Paramagnetische Relaxation – R. Feldtkeller-Stuttgart: Ferromagnetische Relaxationsvorgänge – E. Jenckel-Aachen: Zur Verwendung von Modellen für das plastisch-elastische Verhalten – B. Gross-Rio de Janeiro: Relaxationsspektren – F. H. Müller-Marburg/Lahn: Allgemeine Probleme der spektralen Analyse – H. Krüger-Göttingen: Relaxationszeiten bei Kernresonanzmessungen – C. Brot, M. Magat und L. Reinisch-Paris: Sur la dispersion diélectrique dans le domaine décimétrique et centimétrique – F. Würstlin-Ludwigshafen: Dielektrische Dispersion an Hochmolekularen – K. Schmieder und K. Wolf-Ludwigshafen: Mechanische Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren – A. J. Staverman-Delft: Mechanische Spektren, ihre Zerlegung und thermodynamische Deutung – J. Kubát-Stockholm: Zur statistischen Behandlung von Relaxationsprozessen – F. H. Müller-Marburg/Lahn: Platzwechsel und Relaxation sowie sämtliche Diskussionen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)

Von Dr. Werner Brügel

Physiker in den Badischen Anilin- und Sodafabriken Ludwigshafen a. Rh.

XII, 366 Seiten mit 140 Abbildungen. 1954. Brosch. DM 46,—, Ganzleinen DM 49,—

Allen, die zu Forschungs- oder beruflichen Zwecken ultrarotspektroskopische Untersuchungen betreiben wollen oder müssen, will das Buch ein zuverlässiger Helfer und Führer sein. Hauptsächlich für die praktischen Belange gedacht, — ohne jedoch die notwendige theoretische Untermauerung zu vergessen — macht es mit den modernen Geräten, Präparations-, Auswerte- und Meßverfahren der Ultrarotspektroskopie bekannt. Es gibt zum ersten Male in Deutschland in geschlossener Form einen Bericht über das damit Erreichte und eine Anregung für zukünftige eigene Tätigkeit.

Aus dem Inhalt:

I. Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren — II. Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie — III. Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie — IV. Ergebnisse und Anwendungen — Literaturverzeichnis

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS
JAN 2 1 1955

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen

von

Prof. Dr. phil. Dr. med. SIEGFRIED KOLLER, Mainz

3., ergänzte Auflage. VIII, 73 Seiten mit 6 Abbildungen und 15 Tafeln. 1953. Geb. DM 18,—

Angesichts der immer größer werdenden Bedeutung der statistischen Arbeits- und Forschungsmethoden auf allen Gebieten der Wissenschaft, Technik und Organisation und der andererseits oft bestehenden Unmöglichkeit längerer Formelberechnungen erfüllt das nunmehr in 3. Auflage vorliegende Werk alle Anforderungen, die an ein praktisches und modernes Hilfsmittel des Statistikers gestellt werden müssen. Dazu trägt besonders die Möglichkeit bei, statistische Zahlen nach dem Materialumfang durch rasches einfaches Ablesen an einer graphischen Tafel zu beurteilen.

Die Beurteilung statistischer Zahlen ist heute eine alltägliche Aufgabe nicht nur von Wissenschaftlern, sondern auch gerade von Männern des praktischen Lebens. So ist das vorliegende Buch für den reinen Statistiker ebenso unentbehrlich wie für den Mediziner, Biologen, Naturwissenschaftler, Mathematiker, Techniker, Ingenieur, Versicherungsbeamten, Wirtschaftler und Soziologen. Es sollte daher auch in keiner der einschlägigen Bibliotheken fehlen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 59)

Von Dr. Ludwig Kratz

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Landshut (Bayern)

XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen. 1950. Broschiert DM 41,50, Ganzleinen DM 44,—

Die Darstellung ist klar, präzise und kritisch. ***Angewandte Chemie***

Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen. ***Zeitschrift für physikalische Chemie***

Das ausgezeichnete Buch ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen. ***Physikalische Blätter***

Es ist sehr zu begrüßen, daß Kratz als Fachmann auf diesem Spezialgebiet es unternommen hat, eine umfassende Darstellung der wichtigsten einschlägigen Arbeiten zu bringen. Besonders wertvoll ist das vollständige Literaturverzeichnis. ***Zeitschrift für angewandte Physik***

Man wird das Buch gern als sicheren Führer durch das nicht einfache Meßgebiet zur Hand nehmen. ***Chemie-Ingenieur-Technik***

Da das Buch die Grundlagen der Meßverfahren bringt, möchten wir unsern Lesern den Kratz wärmstens empfehlen, denn er dient zur Einführung, Selbstschulung, Anleitung und als Nachschlagwerk gleichzeitig. ***Galvanotechnik***

Für jedes Laboratorium und für jeden technischen Betrieb bietet das Buch unschätzbare Dienste. ***Melliand Textilberichte***

... so wird das Buch für jeden Praktiker von größtem Wert sein. ***Die Naturwissenschaften***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT